



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI – UNIVATES

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

DOUTORADO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO

**AVALIAÇÃO QUÍMICA DE LENHOS CARBONIZADOS DE ESPÉCIES
DA ARAUCARIACEAE: CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
ASSOCIADA À ANÁLISE MULTIVARIADA PARA INFERÊNCIAS
(PALEO)AMBIENTAIS**

Daniela Mueller de Lara

Lajeado, agosto de 2017

Daniela Mueller de Lara

**AVALIAÇÃO QUÍMICA DE LENHOS CARBONIZADOS DE ESPÉCIES
DA ARAUCARIACEAE: CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
ASSOCIADA À ANÁLISE MULTIVARIADA PARA INFERÊNCIAS
(PALEO)AMBIENTAIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, da Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES, como parte da exigência para obtenção do grau de Doutor em Ambiente e Desenvolvimento na área de concentração Tecnologia e Ambiente.

Orientadora: Prof^a. Dra. Simone Stülp

Lajeado, agosto de 2017

Daniela Mueller de Lara

**AVALIAÇÃO QUÍMICA DE LENHOS CARBONIZADOS DE ESPÉCIES
DA ARAUCARIACEAE: CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
ASSOCIADA À ANÁLISE MULTIVARIADA PARA INFERÊNCIAS
(PALEO)AMBIENTAIS**

A Banca examinadora abaixo aprova a Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, da Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do grau de Doutor em Ambiente e Desenvolvimento, na área de concentração Tecnologia e Ambiente:



Dra. Simone Stulp (Orientadora)

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES



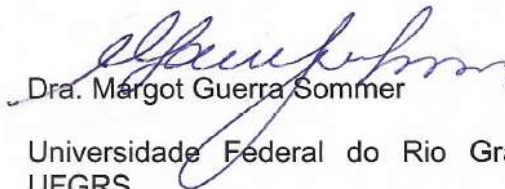
Dr. André Jasper

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES



Dr. Vinícius Ilha

Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES



Dra. Margot Guerra Sommer

Universidade Federal do Rio Grande do Sul –
UFGRS

Lajeado, 31 de agosto de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente para a elaboração deste trabalho, em especial:

Ao meu marido Júlio César e meu filho Gabriel Mueller de Lara, pelo apoio e incentivo durante a realização desta etapa importante da minha vida;

À minha família, em especial aos meus pais e irmã;

A minha orientadora Dra. Simone Stülp. Pela competência e dinamismo. Obrigada pela amizade e acolhida!

Ao Professor Dr. André Jasper. Pelas oportunidades de crescimento pessoal e profissional.

Ao Professor Dr. Dieter Uhl. Pela acolhida em sua casa e pelas oportunidades crescimento;

Aos pesquisadores do NEMP/UNIVATES, pelas contribuições na pesquisa e desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores e colegas do PPGAD, pelos ensinamentos, auxílios e a amizade;

Aos colegas e alunos da UERGS, pelo apoio e incentivo;

A bolsista Laís Bresciani, aos técnicos de laboratório, Me. Martha Horn e Dr. Vinícius Ilha, pelo comprometimento e dedicação para realização deste projeto;

A Isa Carla Osterkamp e a Joseline Manfroi, por compartilharem comigo momentos de grande aprendizado durante o doutoramento realizado no exterior.

Agradeço pelos auxílios financeiros concedidos pela CAPES, Fapergs e pelo CNPQ e ao *Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum*, Frankfurt/Alemanha, pela oportunidade de desenvolvimento deste estudo.

Enfim, a todos que participaram deste projeto, concederam apoio e estímulo, meus sinceros agradecimentos!

*“Eu sei que tudo isso serão apenas histórias algum dia.
E nossas fotos se tornarão velhas fotografias.
Mas agora, exatamente agora, esses momentos não são histórias.
Está acontecendo.
Eu posso ver.
E nesse momento, eu juro, nós somos infinitos”
(As Vantagens de Ser Invisível – 2012)*

RESUMO

O entendimento acerca das modificações ocorridas em ambientes naturais têm sido um dos grandes desafios da comunidade científica. Explicar as modificações ocorridas no passado é uma das formas de estabelecer relações com os cenários ambientais do presente e do futuro. Assim, o objetivo principal deste trabalho foi desenvolver uma metodologia para avaliar por métodos físicos e químicos os lenhos carbonizados artificialmente das espécies da família Araucariaceae e compará-los com amostras de Carvão Vegetal Macroscópico para possíveis inferências (paleo)ambientais. A metodologia do trabalho foi desenvolvida em quatro etapas: [1] identificação dos fragmentos dos lenhos Araucariaceae, [2] carbonização dos fragmentos dos lenhos em dois processos distintos, em mufla e por Termogravimetria (TGA), [3] aquisição dos espectros dos lenhos carbonizados artificialmente e das amostras do Carvão Vegetal Macroscópico (CVM) utilizando Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e por fim, [4] foi o desenvolvimento da modelagem dos dados utilizando análise multivariada. As espécies estudadas foram *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*. As temperaturas da queima dos lenhos *in natura* carbonizados em mufla foram de 200°C a 600°C, variando-se a temperatura de 50°C em 50°C e com taxa de aquecimento avaliada em 25°C min⁻¹. As temperaturas da queima das amostras dos lenhos carbonizados por TGA foram de 50°C em 50°C, num intervalo de 50°C a 995°C. Todas as análises foram realizadas em 3 réplicas para cada temperatura de queima. Foram empregadas técnicas de Espectroscopia por Infravermelho Médio (MIR) associada à análise multivariada, como a Análise por Componentes Principais (PCA) e Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe (SIMCA). Foi utilizado o intervalo entre 1900 a 650 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras. Os dados foram realizados através do programa computacional ChemoStat® e o SIMCA através do *software* The Unscrambler X (CAMO AS). As análises de teor de Carbono (%C) foram realizadas no equipamento Flash Elemental Analyzer (EA 1112, Thermo Scientific®) nas temperaturas de queima de 200°C a 600°C, variando a temperatura de 50°C em 50°C para as três espécies estudadas e para as amostras de carvão vegetal macroscópico. Os resultados mostraram que associações técnicas, como TGA, FTIR e análise multivariada, podem auxiliar na caracterização do processo de carbonização natural, além de contribuir na construção de inferências (paleo)ambientais.

Palavras-chave: Araucariaceae. Análise multivariada. Carvão Vegetal Macroscópico. Espectroscopia de infravermelho. Termogravimetria.

ABSTRACT

Understanding the changes that occurred in natural environments has been one of the greatest challenges of the scientific community. A way to establish relationships with present and future environmental scenarios is to explain those changes of the past. Therefore, the main objective of this work was to develop a methodology to evaluate, by physical and chemical methods, artificially charred logs of the Araucariaceae and compare them to samples of macroscopical charcoal for possible (paleo)environmental inferences. The methodology of work was developed in four stages: [1] identification of the fragments of logs of the species Araucariaceae; [2] carbonization of the log fragments in two distinct processes, in muffle and by thermogravimetry (TGA); [3] acquisition of spectra of artificially charred logs and samples of Macroscopic Charcoal (in Portuguese CVM) using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR); and finally, [4] development of data modeling using multivariate analysis. The species studied were *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwilli* and *Araucaria columnaris*. The charring temperatures of the logs *in natura* carbonized in muffle ranged from 200°C to 600°C, changing 50°C in 50°C, with a heating ramp of 25°C min⁻¹. The charring temperatures of the samples of logs carbonized by TGA were 50°C in 50°C, ranging from 50°C to 995°C. All analyzes were performed in 3 replicates for each charring temperature. The following techniques were used: Mid-infrared Spectroscopy (MIR) associated to multivariate analysis, in addition to Principal Component Analysis (PCA), and Soft Independent Modeling of Class Analogy (SIMCA). The range used was between 1900 and 650 cm⁻¹, with a resolution of 4 cm⁻¹ and 64 scans. Data will be performed by ChemoStat® software, and SIMCA will be by The Unscrambler X (CAMO AS) software. The carbon content analyzes (%C) were performed in the Flash Elemental Analyzer (EA 1112, Thermo Scientific®) at charring temperatures of 200°C to 600°C, changing the temperature 50°C in 50°C for the three species studied and for the macroscopical charcoal. The results showed that technical associations, such as TGA, FTIR and multivariate analysis, can help to describe the natural carbonization process, besides contributing to the construction of (paleo)environmental inferences.

Keywords: Araucariaceae. Multivariate analysis. Macroscopic charcoal. Infrared spectroscopy. Thermogravimetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição geográfica e número de espécies dos gêneros modernos de Araucariaceae	27
Figura 2 – Áreas de ocorrência natural de <i>Araucaria angustifolia</i> (Bertol.) Kuntze (coloração mais escura), dentro do domínio da Mata Atlântica (área verde clara)	28
Figura 3 – Representação da “janela de fogo”, porcentagem de O ₂ livre na (paleo)atmosfera necessária para que ocorra combustão (limite inferior de 12 a 13%)	34
Figura 4 – Amostra de fragmento de carvão macroscópico (A) e Imagem em MEV de amostra de carvão vegetal macroscópico (B).....	37
Figura 5 – Diagrama esquemático que mostra os principais processos através da qual carvão vegetal é produzido a partir de madeira em contextos arqueológicos	39
Figura 6 – Decomposição térmica dos lenhos nas diversas faixas de temperaturas	41
Figura 7 – Constituintes químicos dos lenhos	43
Figura 8 – Curva termogravimétrica característica de uma reação em um único estágio.....	48
Figura 9 – Análise das componentes principais das amostras: Figura dos <i>loadings</i> [a] e formação dos grupos das amostras indicado por zonas elípticas aproximadas delimitadas que não têm qualquer significado estatístico [b]	56
Figura 10 – Fluxograma executivo da tese de doutorado	60
Figura 11 – Mapa de localização dos municípios de coleta fragmentos de lenhos de três espécies de Araucariaceae	61
Figura 12 – Fragmentos de lenhos de três espécies de Araucariaceae: [a] <i>Araucaria angustifolia</i> , [b] <i>Araucaria bidwillii</i> Hook. e [c] <i>Araucaria columnaris</i> (G.Forst.) Hook.	62
Figura 13 – Processo de preparação das amostras dos lenhos <i>in natura</i> : (1) Representação do corte da amostra do lenho <i>in natura</i> ; (2) Preparação da amostra no cadinho de porcelana e; (3) Amostra pronta para ser encaminhada para a mufla	65
Figura 14 – Etapas para preparação da pastilha de KBr	67
Figura 15 – Medidas termogravimétricas das espécies <i>Araucaria angustifolia</i> , <i>Araucaria bidwillii</i> e <i>Araucaria columnaris</i> com razão de aquecimento de	

	25°C min ⁻¹ e faixa de temperatura de aquecimento de 25°C a 995°C (curvas TG) com regiões 1,2 (detalhe em zoom), 3 e 4 destacados	72
Figura 16	– Curvas DTG para as espécies <i>Araucaria angustifolia</i> , <i>Araucaria bidwillii</i> e <i>Araucaria columnaris</i> para a faixa de temperatura de aquecimento de 25°C a 995°C	74
Figura 17	– Perda de massa das amostras submetidas ao processo de queima em TGA para as espécies <i>Araucaria angustifolia</i> , <i>Araucaria bidwillii</i> e <i>Araucaria columnaris</i> na faixa de temperatura de 50°C a 995°C com regiões 1, 2 e 3 destacadas.....	75
Figura 18	– Perda de massa das amostras submetidas ao processo de queima em mufla para as espécies <i>Araucaria angustifolia</i> , <i>Araucaria bidwillii</i> e <i>Araucaria columnaris</i> na faixa de temperatura de 200°C a 600°C	79
Figura 19	– Mudança de coloração das amostras submetidas ao processo de queima em mufla para a espécie <i>Araucaria columnaris</i> , da amostra <i>in natura</i> e na faixa de temperatura de 200°C a 600°C.....	80
Figura 20	– Representação do conjunto espectral dos lenhos carbonizados artificialmente em mufla para as três espécies avaliadas na faixa espectral entre 650 a 1900 cm ⁻¹ (a) dados originais (b) após normalização da linha de base.....	83
Figura 21	– Representação do conjunto espectral dos lenhos carbonizados artificialmente nas temperaturas de 500°C e 700°C para a espécie <i>Araucaria columnaris</i> e das amostras de CVM do Belvedere e CVM do Faxinal por termogravimetria para a faixa espectral entre 650 a 900 cm ⁻¹ (a) dados originais (b) após normalização da linha base.	86
Figura 22	– Representação dos <i>clusters</i> formados por temperatura para PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em mufla para a <i>A. angustifolia</i> , <i>A. bidwillii</i> e <i>A. columnaris</i>	88
Figura 23	– <i>Loadings</i> da componente principal 1 [a] e da componente principal 2 [b] para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em mufla para as três espécies de Araucariaceae avaliadas	89
Figura 24	– Representação dos <i>scores</i> para PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em mufla para a <i>A. angustifolia</i> , <i>A. bidwillii</i> e <i>A. columnaris</i>	90
Figura 25	– Representação dos <i>scores</i> para PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente por TGA para <i>A. angustifolia</i> , <i>A. bidwillii</i> e <i>A. columnaris</i> e para as amostras de CVM do Belvedere e CVM do Faxinal em destaque	93
Figura 26	– Representação dos <i>scores</i> para PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente por TGA para <i>A. angustifolia</i> e para as amostras de CVM do Belvedere e do Faxinal em destaque.....	94
Figura 27	– Representação dos <i>scores</i> para PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente por TGA para <i>A. bidwillii</i> e para as amostras de CVM do Belvedere e do Faxinal em destaque.....	94
Figura 28	– Representação dos <i>scores</i> para PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente por TGA para <i>A. columnaris</i> e para as amostras de CVM do Belvedere e do Faxinal em destaque.....	95
Figura 29	– Representação dos <i>scores</i> para PC1 <i>versus</i> PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em mufla para <i>A. angustifolia</i> , <i>A. bidwillii</i> e <i>A. columnaris</i> e para as amostras do CVM do Faxinal e do Belvedere em destaque.....	96

Figura 30 – Relação entre temperatura de queima e refletância. Resultados obtidos em experimento controlado das relações entre valores de refletância (em óleo) e temperatura na formação de carvão vegetal em queima de 24 horas	98
Figura 31 – Teor de carbono em dados percentuais nas amostras submetidas ao processo de queima em mufla para as espécies <i>Araucaria angustifolia</i> , <i>Araucaria bidwillii</i> e <i>Araucaria columnaris</i> na faixa de temperatura de 200°C a 600°C	102
Figura 32 – Teor de carbono em dados percentuais nas amostras submetidas ao processo de queima por TGA para as espécies <i>Araucaria angustifolia</i> , <i>Araucaria bidwillii</i> e <i>Araucaria columnaris</i> na faixa de temperatura de 200°C a 600°C	103
Figura 33 – Teor de carbono em dados percentuais nas amostras de CVM de CVM do Faxinal e do CVM do Belvedere	105

LISTAS DE QUADROS

Quadro 1 – Características ecológicas das espécies <i>Araucaria angustifolia</i> , <i>Araucaria bidwillii</i> e <i>Araucaria columnaris</i>	30
Quadro 2 – Análise da composição química elementar dos lenhos em relação ao peso seco	42
Quadro 3 – Diferenciação entre celulose, polioses (hemiceluloses) e a lignina	44
Quadro 4 – Materiais mais comuns utilizados como “janelas” e suas propriedades .	50
Quadro 5 – Divisão do espectro eletromagnético na região do infravermelho em três partes principais e as suas características	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados da modelagem SIMCA para o conjunto de predição a um nível de significância de 10%.....	92
--	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A. C	Antes de Cristo
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COT	Carbono Orgânico Total
CP	Componentes Principais
CP1	Primeira Componente Principal
CP2	Segunda Componente Principal
CTPPA/Univates	Centro Tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos da Univates
CVM	Carvão Vegetal Macroscópico
D.C	Depois de Cristo
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i> - Termogravimetria Derivada
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

GC/MS	<i>Gas Chromatography - Mass Spectrometry</i> - Cromatografia a Gás acoplada ao Espectrômetro de Massas
HCA	<i>Hierarchical Clustering Analysis</i> - Análise por Agrupamento Hierárquico
MEV	Microscopia Eletrônico de Varredura
MIR	Infravermelho Médio
MSC	Correção do espalhamento de luz
NEMP/Univates	Núcleo de Eletroquímica e Materiais Poliméricos da Univates
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> - Análise de Componentes Principais
PPGAD/Univates	Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento da Univates
Py-GC/ MS	<i>Pyrolysis Mass Spectrometry</i> - Pirólise acoplada a Cromatografia Gasosa / Espectrometria de Massa
Raman	<i>Raman Spectroscopy</i> - Espectroscopia Raman
RMN	<i>Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i> - Ressonância Magnética Nuclear
Ro	Refletância da vitrinita
SIMCA	<i>Soft Independent Modeling of Class Analogy</i> - Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classe
SNV	Variação Normal Padrão
SVD	Decomposição de Valor Singular
T _f	Temperatura Final
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> - Termogravimetria

T_i

Temperatura Inicial

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual
°C min ⁻¹	Grau Celsius por minuto
atm	Pressão Atmosférica (pressão)
Bar	Pressão
C	Carbono (elemento químico)
Ca	Cálcio (elemento químico)
CaF ₂	Fluoreto de Cálcio (composto de químico)
Cl	Cloro (elemento químico)
Cl ₂	Cloro gasoso (composto de químico)
cm	Centímetro (comprimento)
cm ⁻¹	Comprimento de onda (infravermelho)
cm ³	Centímetro cúbico (volume)
CO ₂	Gás carbônico (composto de químico)
Csl	Iodeto de Césio (composto de químico)
Csl	Iodeto de Césio (composto de químico)

H	Hidrogênio (elemento químico)
K	Potássio (elemento químico)
KBr	Brometo de Potássio (composto de químico)
m	Metro (comprimento)
Mg	Magnésio (elemento químico)
mg	Miligrama (massa)
ml min ⁻¹	Milímetro por minuto
mm	Milímetro (comprimento)
Mn	Manganês (elemento químico)
N	Nitrogênio (elemento químico)
N ₂	Nitrogênio gasoso (composto de químico)
Na	Sódio (elemento químico)
NaCl	Cloreto de Sódio (composto de químico)
°	Graus
O ₂	Oxigênio Atmosférico (composto de químico)
°C	Grau Celsius (temperatura)
P	Fósforo (elemento químico)
Valor- <i>p</i>	Probabilidade de significância
μm	Micrômetro (comprimento de Onda)
C %	Teor de carbono, em %

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1 Araucariaceae.....	26
2.2 Paleoincêndios vegetacionais.....	32
2.3 Carvão vegetal	35
2.4 Carbonização da madeira e propriedades químicas.....	38
2.5 Análise química dos lenhos <i>in natura</i>	41
2.6 Processos térmicos	45
2.6.1 Termogravimetria	46
2.7 Métodos espectroscópicos	49
2.8 Métodos quimiométricos de análise.....	52
2.8.1 Análise de Componentes Principais (PCA).....	54
2.8.2 Modelagem Independente Flexível por Analogias de Classes (SIMCA)	57
3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	59
3.1 Detalhamento dos procedimentos metodológicos	61
3.1.1 Coleta e identificação das espécies de Araucariaceae	61
3.1.2 Coleta e identificação das amostras de CVM.....	62
3.1.2.1 Jazida do Faxinal.....	63
3.1.2.2 Afloramento do Belvedere	63
3.2 Processos térmicos	64
3.2.1 Processo de carbonização em mufla.....	64
3.2.2 Caracterização dos lenhos <i>in natura</i> por termogravimetria	65
3.3 Obtenção dos espectros por infravermelho	66
3.4 Análise multivariada dos dados.....	67
3.5 Análises estatísticas	68
3.5.1 Análise do teor de carbono	69
3.5.2 Análise dos dados.....	69
4 ANÁLISES DOS DADOS.....	71
4.1 Caracterização dos lenhos <i>in natura</i> por termogravimetria	71
4.2 Carbonização dos lenhos <i>in natura</i> em mufla	79
4.3 Representação dos grupos funcionais por FTIR	82

4.3.1 Conjunto representativo dos grupos funcionais carbonizados em mufla	82
4.3.2 Conjunto representativo dos grupos funcionais carbonizados por TGA..	85
4.4 Caracterização por análise de componentes principais para termodegradação em mufla	87
4.5 Caracterização por modelagem independente e flexível por analogia de classe (SIMCA)	91
4.6 Caracterização por análise de componentes principais para termodegradação por termogravimetria	92
4.7 Caracterização do percentual de carbono nas amostras carbonizadas em mufla e TGA.....	101
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
REFERÊNCIAS.....	109
APÊNDICE A - Representação dos grupos funcionais e faixas de absorção por FTIR para os lenhos carbonizados artificialmente em mufla para as três espécies estudadas	128
APÊNDICE B - Representação dos grupos funcionais e faixas de absorção por FTIR para os lenhos carbonizados artificialmente por termogravimetria para as três espécies estudadas	129
ANEXO A - Análise comparativa entre as três espécies para cada faixa de temperatura que apresentaram diferenças significativas ao nível de significância de 5% para o teste de <i>Tukey</i>	131

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios da humanidade constituindo-se em pontos de discussão em diferentes áreas da ciência é a modificação ocorrida nos ambientes naturais (CHAMLEY, 2003). Explicar essas modificações pelas quais o planeta já passou é uma das formas de se estabelecer cenários ambientais futuros, efetuando estudos de eventos pretéritos, focando em suas causas e consequências para tentar compreender o ambiente contemporâneo (JASPER; UHL, 2011).

Sorokhtin, Chilingar e Khilyur (2007) salientam que no estabelecimento de padrões para cenários futuros faz-se necessário observar como o meio ambiente evolui durante o tempo. Baseado nessas afirmações, as avaliações de fenômenos ambientais passados podem ser aplicadas na atualidade, e com isso, tornarem-se importantes ferramentas de reconstruções (paleo)ambientais.

As plantas normalmente mostram adaptações estruturais que são características de seu habitat e constituem indicadores (paleo)ambientais especialmente sensíveis (CHALONER; MCELWAIN, 1997). Pires *et al.* (2011) salientam que as plantas são consideradas como testemunho importante acerca de eventos ambientais que afetaram e continuam afetando o planeta. Segundo os autores Gastaldo, Dimichele e Pfefferkorn (1996) as plantas podem ser nomeadas como marcadores ambientais, e conseqüentemente, possibilitam a construção de um instrumento para a compreensão das variações climáticas ao longo do tempo.

De acordo com o exposto, as Araucariaceae, são classificadas como “fóssil vivo”, uma vez que estão presentes na terra há aproximadamente 210 milhões de

anos. Nesse sentido compartilham de atributos de adaptação às condições ambientais que as distinguem de outras gimnospermas (KERSHAW; MCGLONE 1995). Tal fato as torna especialmente valiosas para geólogos e paleobotânicos (DUTRA; STRANZ, 2003).

Scott e Stea (2002) consideram que o fogo, por ser um agente importante na dinâmica de um grande número de ecossistemas, deve ter atuado de forma semelhante ao longo da história da Terra. Nesse sentido, as análises dos incêndios vegetacionais são importantes para avaliar as relações entre o clima, o tempo, os combustíveis e as pessoas e, assim, desempenha uma das principais fontes de interação com os ecossistemas modernos (BOWMAN *et al.*, 2009; FLANNIGAN *et al.*, 2009).

Estudos afirmam que a presença de Carvão Vegetal Macroscópico (CVM) é uma evidência direta da ocorrência de (paleo)incêndios. Seus fragmentos têm idades diversas demonstrando cada vez mais que o fogo tem sido um importante fator de perturbação em muitos ecossistemas. Com a ocorrência desses incêndios vegetacionais, os Carvões Vegetais Macroscópicos sofrem modificações morfológicas e, essas, se associadas às análises químicas, possibilitarão inferências importantes em relação ao seu processo de formação, podendo ser uma ferramenta importante para compreender as questões ambientais.

Estudos sobre a ocorrência dos (paleo)incêndios, evidenciados através de análise em Carvão Vegetal Macroscópico, são apresentadas através de diversas pesquisas, tais como: Scott e Jones (1994); Falcon-Lang (2000); Uhl *et al.* (2004); Uhl *et al.* (2008); Uhl *et al.* (2010); Gutsell e Jonhson (2007); Scott (2000); Scott (2010); Jasper *et al.* (2008a, 2008b); Manfroi *et al.* (2015); Kauffmann (2008); Kauffmann (2016). Estes estudos evidenciam a anatomia do carvão vegetal e inferem sobre as possíveis reconstruções (paleo)ambientais, podendo definir e orientar ações de preservação e recuperação dos ambientes atuais, contribuindo como ferramenta para compreender as questões ambientais da contemporaneidade (SCOTT, 2000; UHL; KERP, 2003; UHL *et al.*, 2004; JASPER *et al.*, 2007).

No entanto, ainda carecem estudos de caracterização química sobre os lenhos carbonizados de espécies da família Araucariaceae. Alguns estudos

associam a caracterização química de materiais utilizando técnicas de termogravimetria e infravermelho e somada a análise multivariada. Estudos desenvolvidos utilizando tais ferramentas apresentaram características químicas significativas, contribuindo para uma fonte valiosa de dados *proxy* (paleo)ambientais, tais como apresentados em Ascough *et al.* (2010), O'Keefe *et al.* (2013), D'Angelo *et al.* (2011) e Zodrow *et al.* (2012). No entanto, poucos estudos descrevem as características químicas do Carvão Vegetal Macroscópico e como as mesmas podem variar de acordo com o seu próprio processo de formação.

Neste contexto desafiador e inovador, o objetivo geral deste projeto propõe avaliar as alterações físicos e químicas que ocorrem durante o processo de carbonização dos lenhos *in natura*, em diferentes temperaturas e avaliando a influência da mesma sobre características químicas significativas. Além disso, considerando que as condições de carbonização serão controladas em laboratório, pretende-se utilizar as variáveis aplicadas como base para possíveis inferências (paleo)ambientais envolvidas no processo de formação.

Para atender a esse objetivo, foram ainda estabelecidos sete objetivos específicos: 1. Avaliar a termodegradação dos lenhos gerados artificialmente em mufla em diferentes temperaturas; 2. Avaliar a termodegradação dos lenhos gerados artificialmente por termogravimetria em diferentes temperaturas; 3. Obter assinaturas químicas dos lenhos gerados artificialmente pelos processos de termodegradação em diferentes temperaturas através de espectroscopia de infravermelho; 4. Obter assinaturas químicas das amostras de Carvão Vegetal Macroscópico através de espectroscopia de infravermelho; 5. Utilizar dados espectrais dos lenhos carbonizados artificialmente associado a técnicas de análise multivariada para inferir condições (paleo)ambientais presentes no momento de sua formação; 6. Analisar o teor de carbono, em termos percentuais, nas amostras dos lenhos carbonizados artificialmente e nas amostras de Carvão Vegetal Macroscópico; e 7. Avaliar os resultados obtidos nos processos de termodegradação dos lenhos e seus potenciais reflexos na construção de inferências (paleo)ambientais.

Este trabalho foi desenvolvido no Núcleo de Eletrofotokuímica e Materiais Poliméricos (NEMP) e os equipamentos utilizados estão localizados no Centro Tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos (CTPPA) –

Tecnovates/UNIVATES. As amostras dos fragmentos dos lenhos e das amostras de de Carvão Vegetal Macroscópico foram fornecidas pelo Laboratório de Paleobotânica e Evolução de Biomas (LPEB) da Universidade do Vale do Taquari – UNIVATES.

Objetivando complementar os dados obtidos no Brasil foi desenvolvido o doutorado sanduíche em *Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum*, Frankfurt/Alemanha. O estudo desenvolvido no exterior propôs contribuir para o estabelecimento de uma metodologia química a partir da identificação de fragmentos de lenhos carbonizados artificialmente através das análises de Carbono Orgânico Total (COT).

Deste modo, buscando responder aos questionamentos e alcançar os objetivos propostos, o trabalho foi organizado em 4 partes, além desta introdução. A revisão de literatura abordada nesta pesquisa está apresentada no segundo capítulo e está subdividida em 8 subcapítulos. O primeiro compreende informações sobre a *Araucariaceae*. O segundo e o terceiro abrangem os paleoincêndios vegetacionais e a formação do Carvão Vegetal Macroscópico. O quarto e quinto subcapítulos apresentam o processo de carbonização dos lenhos e as propriedades químicas envolvidas na formação dos mesmos. Já o sexto aborda os processos térmicos envolvidos na produção dos lenhos em escala laboratorial. Por fim, o sétimo e o oitavo estão relacionados aos métodos espectrométricos e métodos multivariados de análise.

No terceiro capítulo é apresentada a metodologia para o desenvolvimento do presente trabalho. Ela foi dividida em quatro etapas. A primeira constitui a identificação dos fragmentos dos lenhos das espécies da família *Araucariaceae* e, a segunda etapa, aborda a carbonização dos fragmentos dos lenhos em dois processos distintos, em mufla e por termogravimetria. A terceira etapa envolveu a aquisição dos espectros no infravermelho médio e, por fim, a quarta etapa foi o desenvolvimento da modelagem dos dados utilizando análise multivariada. Ainda neste capítulo é apresentada a metodologia de análise dos ensaios realizados no doutoramento sanduíche em parceria com *Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum*.

O quarto capítulo expõe os resultados obtidos com a realização deste trabalho. Inicialmente são expostos os resultados das análises pelos processos de carbonização por termogravimetria e em mufla. Em seguida, descreve-se as análises dos grupos funcionais por FTIR dos fragmentos dos lenhos de Araucariaceae após a carbonização e das amostras do carvão vegetal utilizados no estudo. Após, apresenta-se os modelos de análise multivariada dos dados obtidos a partir das análises por FTIR e dos teores de carbono. Em meio a discussão dos resultados serão realizadas inferências (paleo)ambientais construídas com base neste estudo. E, por fim, o último capítulo traz as conclusões obtidas com o estudo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

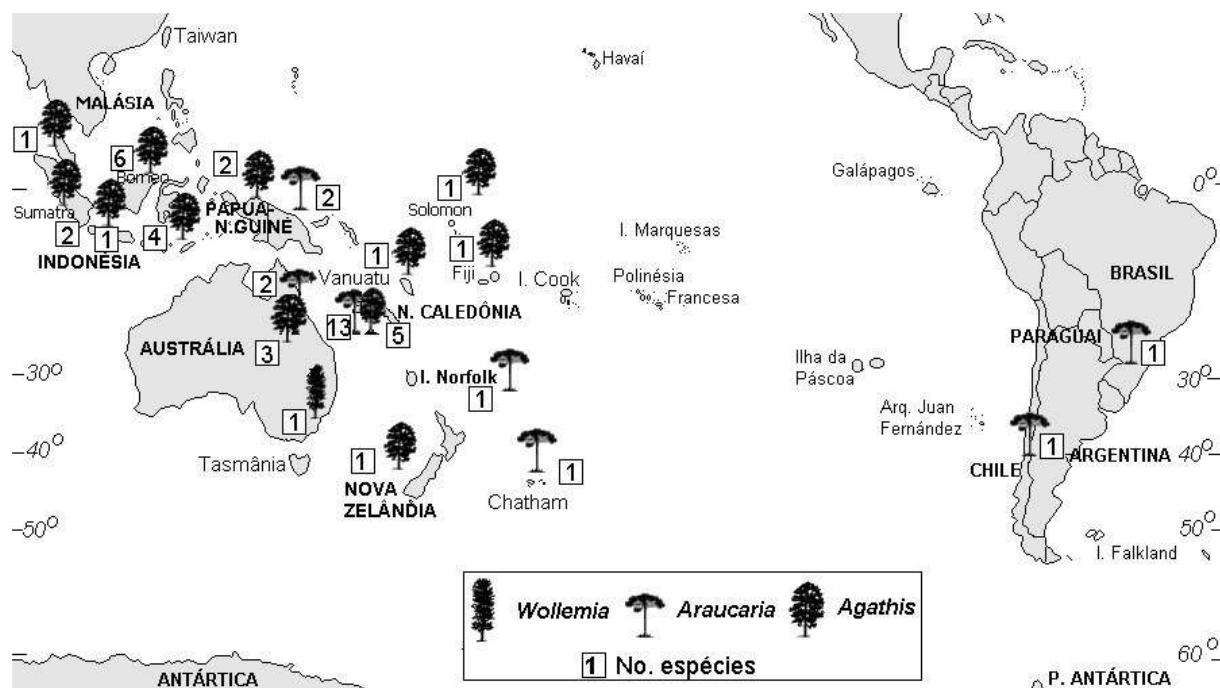
2.1 Araucariaceae

A história das Araucariaceae, o grupo mais primitivo de coníferas ainda vivas, inicia logo após a maior das extinções presenciada pelo planeta no limite entre as eras Paleozóica e Mesozóica (DUTRA; STRANZ, 2003). Sua história fascina tanto botânicos quanto paleobotânicos uma vez que apresenta uma arquitetura incomum e ainda é denominada como “fóssil vivo” entre as coníferas.

As coníferas são árvores de grande porte, atingindo de 10 a 35 metros de altura, perenifólias, com tronco reto e quase cilíndrico e coroas altas com ramos pseudoverticilados. Possuem folhas simples, alternas, espiraladas, lineares e lanceoladas, coriáceas (GUERRA-SOMMER; PIRES, 2011).

As Araucariaceae apresentam atualmente três gêneros: *Wollemia*, *Agathis* e *Araucaria* (SETOGUCHI *et al.*, 1998). Dos três gêneros que compõem a família moderna, *Wollemia* é representado por uma única espécie, *W. nobilis* W.G.Jones, K.D.Hill & J.M.Allen, e exclusivo do sudeste da Austrália. *Agathis* apresenta 20 espécies e é exclusivo da Australásia e ilha norte da Nova Zelândia, e *Araucaria* é o mais abundante, diversificado e com maior amplitude geográfica conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Distribuição geográfica e número de espécies dos gêneros modernos de Araucariaceae



Fonte: Dutra e Stranz (2003, p. 16).

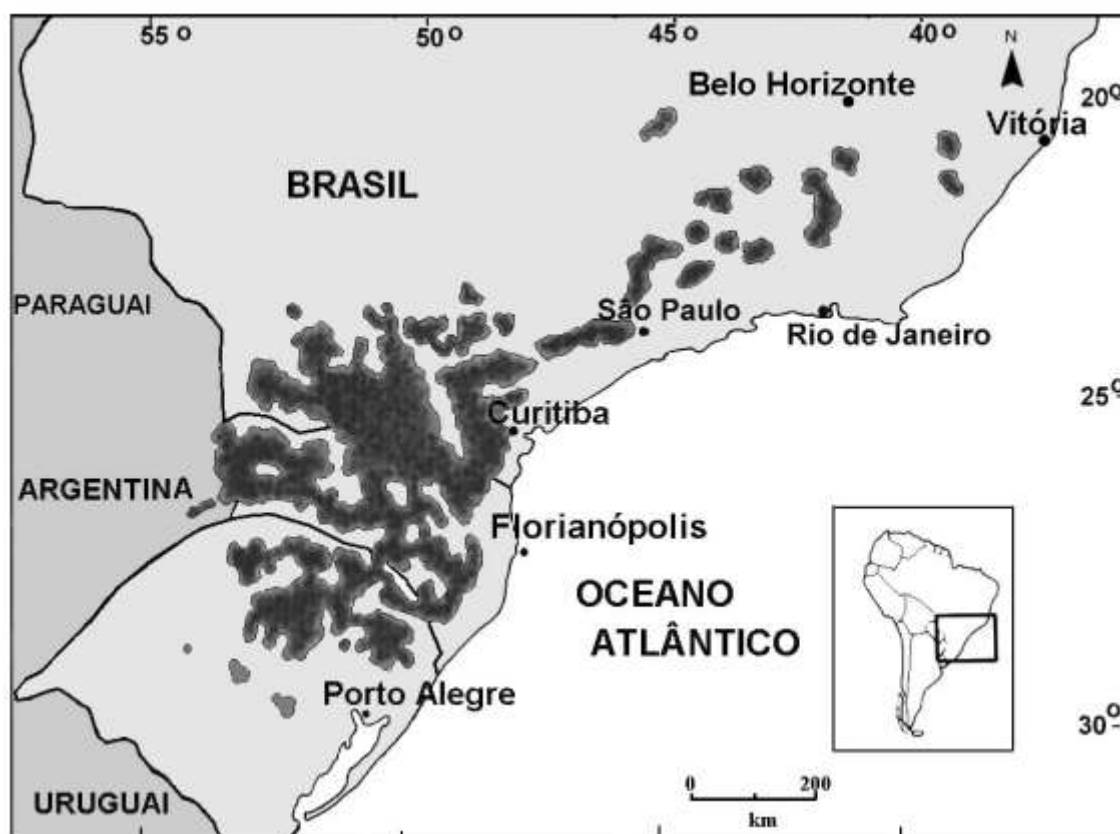
Sendo as coníferas o mais antigo componente arbóreo das florestas modernas do Hemisfério Sul, as Araucárias, em especial, despertam o interesse por seu aspecto proeminente nas matas, sua ampla distribuição geográfica, embora disjunta, e pelo valor de sua madeira (DUTRA; STRANZ, 2003). Quanto à origem, as coníferas podem ser boreais ou austrais. Um determinado número de espécies de cada grupo irradiou-se por cima de cordilheiras de montanhas, das regiões frias e temperadas em direção aos trópicos.

No Brasil, como em todo o Hemisfério Sul, não existem florestas de coníferas, mas florestas com coníferas. *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze caracteriza a Floresta Ombrófila Mista ou com Araucária (KLEIN, 1960; CARVALHO, 1994; MATTOS, 1994; RIZZINI, 1997; TEIXEIRA *et al.*, 1986).

A *Araucaria angustifolia*, endêmica das regiões sul e sudeste do Brasil (presente nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro), possui pequenas manchas no noroeste da Argentina (Províncias de San Pedro e Corrientes) e Paraguai (Alto Paraná), em áreas próximas às fronteiras brasileiras.

Mais especificamente, a espécie ocorre entre as latitudes 19°15'S e 31°30'S, e entre as longitudes 41°30'W e 54°30'W, com uma ampla área de não ocorrência da espécie no estado de São Paulo (FIGURA 2) (THOMAS, 2013; REITZ; KLEIN, 1966; VELOSO; GOES FILHO, 1982; CARVALHO, 1994).

Figura 2 – Áreas de ocorrência natural de *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze (coloração mais escura), dentro do domínio da Mata Atlântica (área verde clara)






Fonte: Dutra e Stranz (2003, p. 7).

Araucaria bidwillii Hook., é também conhecida como pinheiro Bunia (araucária australiana), originária de Nova Caledônia, Austrália, porém também é encontrada de forma cultivada em diversas regiões do mundo. Ocorre nas florestas pluviais, em solos de origem basáltico. Alta, com mais de 40 metros de altura, é a espécie de araucária que mais se parece com a *Araucaria angustifolia*, porém tem a copa piramidal e mantém por muito mais tempo os ramos inferiores e também possui sementes comestíveis (THOMAS, 2011). Sendo esta espécie muito importante para

os povos nativos da sua região de origem, os quais a consideram sagrada (HUTH; HOLZWORTH, 2005).

A *Araucaria columnaris* (G.Forst.) Hook. é endêmica da Nova Caledônia, ilha do Pacífico Sul, localizada a 22° de latitude sul, próximo ao continente australiano (FINGER; FAJARDO, 1995). As características ecológicas das espécies da família Araucariaceae que foram estudadas neste projeto de tese estão especificadas na Quadro 1:

Quadro 1 – Características ecológicas das espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*

Araucariaceae	<i>Araucaria angustifolia</i>	<i>Araucaria bidwillii</i>	<i>Araucaria columnaris</i>
Nome Popular	Pinheiro-do-Paraná, Araucária ou Pinheiro-Brasileiro	Bunya ou Araucária australiana	Araucaria colunar, pinheiro de natal, pinheiro alemão ou Tannenbaum
Autor	(Bertol.) Kuntze	Hook.	(G.Forst.) Hook.
Imagem	 <p>Fonte: Gohier ([S.d.], texto digital).</p>	 <p>Fonte: Gilman ([S.d.], texto digital).</p>	 <p>Fonte: Inaturalist (2014).</p>
Nativa	Argentina (Misiones); Brasil (Minas Gerais, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São Paulo); Paraguai	Austrália (<i>Queensland</i>)	Nova Caledônia (ilha do Pacífico Sul, localizada a 22° de latitude sul, próximo ao continente australiano)

Continua...

(Continuação)

Araucariaceae	<i>Araucaria angustifolia</i>	<i>Araucaria bidwillii</i>	<i>Araucaria columnaris</i>
Descrição da planta	<p>Conífera de forma triangular com folha pontiagudas e extremamente afiada. (THOMAS, 2013)</p> <p>É uma árvore de grande porte, de até 50 metros de altura com copa em forma de umbela e folhas aciculares. (FUNDAÇÃO ZOOBOTÂNICA DO RIO GRANDE DO SUL, 2008)</p>	<p>Folhas grandes e ramos compridos e descaídos com copa larga e esférica. (THOMAS, 2011).</p>	<p>A espécie alcança até 65 metros de altura, apresentando a particularidade de desprender os ramos inferiores que são posteriormente substituídos por menores. A copa das árvores assemelha-se a uma densa coluna verde e é formada por acículas pungentes, de forma ovada quando adulta. (FINGER; FAJARDO, 1995).</p>
Ameaça e Conservação	<p>A fragmentação, o desmatamento para o plantio de outras culturas agrícolas (trigo, soja e milho), bem como de crescimento mais rápido espécies de madeira, tais como ameaças de pinus e eucalipto colocaram a espécie na Lista Vermelha da União Internacional para Conservação da Natureza (IUCN) (THOMAS, 2013). A sua exploração indiscriminada colocou-a na lista oficial das espécies da flora brasileira ameaçadas de extinção (BRASIL, 1992).</p>	<p>A maioria das populações estão em áreas de proteção. A maioria das árvores estão dentro de áreas protegidas. Um deles, o Parque Nacional <i>Bunya Mountains</i>, foi o segundo parque nacional a ser estabelecido em <i>Queensland</i>, em 1908. (THOMAS, 2011).</p>	<p>Esta espécie não é ameaçada devido à sua ampla distribuição e à regeneração vigorosa na maioria das populações. (THOMAS, 2010).</p>

Fonte: Da autora (2017).

2.2 Paleoincêndios vegetacionais

O fogo desempenhou um papel importante em períodos passados da história da terra, atuando como um agente onipresente dos distúrbios nos ecossistemas terrestres (SCOTT; STEA, 2002; PRESTON; SCHMIDT, 2006; SCOTT, 2010; SCOTT; DAMBLON, 2010) e, conseqüentemente, o seu uso proporcionou mudanças nos estilos de vida das comunidades pretéritas, sendo o seu domínio considerado um dos maiores eventos do passado (SCHEEL-YBERT, 2000).

Como fenômeno natural, o fogo, usado pelos homens primitivos era produzido por descargas elétricas em tempestades ou por faíscas provenientes do atrito com pedras (SCHEEL-YBERT, 2000) e, segundo Bowman *et al.* (2009), o surgimento dos paleoincêndios coincidiu com surgimento das plantas terrestres, influenciando no clima, interferindo no ciclo do carbono e nos padrões e processos de distribuição vegetal.

As análises dos vestígios provocados pelos incêndios podem inferir em condições ambientais passadas, sendo um elemento modelador nos mais diversos ecossistemas (BOWMAN *et al.*, 2009; FLANNIGAN *et al.*, 2009), e, considerando a reciprocidade do fogo com o ciclo do carbono, o mesmo poderá auxiliar no entendimento das dinâmicas ambientais da Terra (PRESTON; SCHMIDT, 2006).

Scott e Glasspool (2006) afirmam que existe uma relação entre os incêndios naturais e os fatores (paleo)ambientais e que, a avaliação desses podem representar importantes ferramentas de interpretação de diferentes períodos da história do planeta. Neste sentido, o estudo de paleoincêndios se destaca nas análises paleobotânicas como um dos eventos mais comuns ocorridos ao longo do tempo (JASPER *et al.*, 2011a).

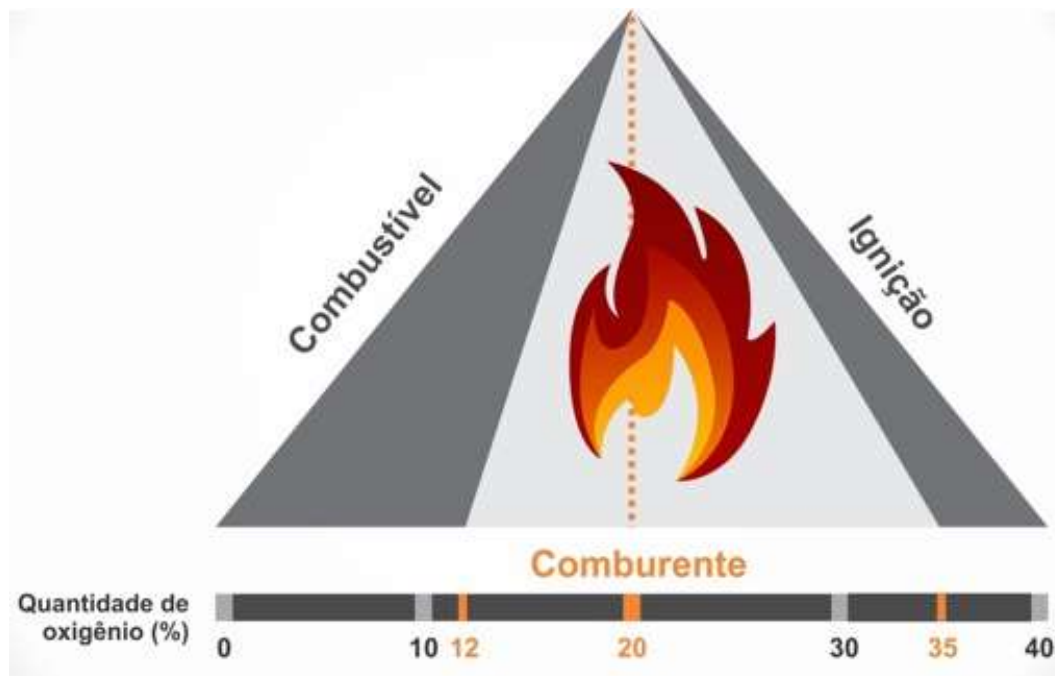
Para que ocorra a combustão de materiais, é imprescindível a ação de três elementos básicos: concentração suficiente de oxigênio atmosférico (comburente), ocorrência de fontes de ignição (energia) e disponibilidade de material combustível (SCOTT, 2010). Autores como Gutsell e Johnson (2007) denominam a interação

desses três fatores de triângulo do fogo (FIGURA 3). De acordo com Scott (2010), a análise integrada destes três elementos possibilitará a construção de mosaicos (paleo)ambientais consistentes com base na análise de paleoincêndios.

A ignição do fogo sobre a vegetação está diretamente relacionada aos níveis de oxigênio atmosférico (WATSON; LOVELOCK; MARGULIS, 1978) e, segundo Bowman *et al.* (2009) e Scott e Glasspool (2006), a queima só ocorre quando a concentração de oxigênio for maior que 13%. Já Clark e Russell (1981) e Cope e Chaloner (1985) salientam que para que a combustão ocorra é necessário que os níveis de oxigênio sejam superiores ao limite inferior da “janela de fogo” (FIGURA 3), ou seja, acima de 12 a 15%. Belcher e McElwain (2008) e Belcher *et al.* (2010) afirmam que os níveis de oxigênio devem ser considerados fatores muito importantes nos estudos dos paleoincêndios, sendo eles a causa de propagação dos mesmos.

Com base em dados experimentais, Scott e Glasspool (2006) estabeleceram limites que definem a janela de incêndios, confirmando as estimativas feitas anteriormente por Jones e Chaloner (1991). Se as estimativas de pO_2 estão abaixo de 13%, geralmente não há ignição e propagação de incêndios (mesmo considerando que o combustível esteja seco). Incêndios seriam raros se estivessem entre 13% e 16% (ocorreria se o combustível estivesse muito seco). Já entre os níveis de 18% e 23% a ocorrência de incêndios é semelhante ao que ocorre atualmente sob 21% pO_2 . Valores maiores que 25%, incêndios tornam-se amplamente disseminados, principalmente em regiões de clima mais úmido devido à prevalência de descargas elétricas atmosféricas. Acima de 30% pO_2 , a atividade de incêndios ocorreria globalmente e, a partir de 35%, não seria possível extinguir os incêndios (SCOTT; GLASSPOOL, 2006). Watson, Lovelock e Margulis (1978) demonstraram que, sob 25% pO_2 , ocorre queima de matéria vegetal contendo até 72% de umidade e, sob 30% pO_2 , até mesmo material coberto por água pode queimar.

Figura 3 – Representação da “janela de fogo”, porcentagem de O₂ livre na (paleo)atmosfera necessária para que ocorra combustão (limite inferior de 12 a 13%)



Fonte: Adaptado pela autora de Gutsell e Johnson (2007) e Jones e Chaloner (1991).

Para que ocorra a combustão de materiais, outro fator essencial é a disponibilidade de combustível sobre o qual o fogo estará agindo (KAUFFMANN, 2008), neste caso, material vegetal. A ocorrência de paleoincêndios vegetacionais é detectada por diferentes formas. A mais conhecida é a de carvões vegetais, os quais são indicadores diretos desse tipo de evento nos horizontes sedimentares. Segundo Scott (2010), os vegetais após passarem pelo processo de queima, sendo transformados em Carvão Vegetal Macroscópico, têm preservados detalhes minuciosos da estrutura da planta. Assim, a ocorrência de Carvão Vegetal Macroscópico é controlada pelas mudanças climáticas e ambientais, mesmo em longas escalas de tempo (FLANNIGAN *et al.*, 2009). Scott (2010) salienta que a análise do Carvão Vegetal Macroscópico pode fornecer dados sobre organismos que já foram extintos e outros que ainda existem, possibilitando a reconstrução de ecossistemas passados e sua conexão com os ambientes atuais.

Scott (2000) afirma que os registros de Carvão Vegetal Macroscópico também sofreram influência das variações de concentração dos níveis de oxigênio

atmosférico. Confirmando tal teoria, Glasspool e Scott (2010), estabelecem que as variações das concentrações de oxigênio na atmosfera têm sido, ao longo do tempo, responsáveis diretas pela frequência dos paleoincêndios e assim, Jasper *et al.* (2007; 2011a; 2016) consideram que a presença de carvão vegetal fóssil indica a ocorrência de incêndios vegetacionais e a sua análise serve de base para as inferências (paleo)ambientais em diferentes ecossistemas.

2.3 Carvão vegetal

O carvão vegetal é o produto da pirólise de material orgânico na ausência de oxigênio (SCOTT; DAMBLON, 2010) e o processo de geração desse material tem sido caracterizado como carbonização. O aumento da temperatura do material orgânico (mais frequentemente lenhos) faz com que se desprendam os voláteis os quais misturados ao oxigênio atmosférico entram em combustão, proporcionando assim calor para a reação (PYNE *et al.*, 1996). O resíduo deste processo, quando interrompido, corresponde ao carvão vegetal.

De acordo com as dimensões dos fragmentos, o carvão vegetal (*charcoal*, em inglês) tem sido incluído nas seguintes categorias: carvão vegetal microscópico (partículas menores do que 125 μm), carvão vegetal mesoscópico (125 até 180 μm) e carvão vegetal macroscópico, (objeto do presente estudo) representado por fragmentos maiores do que 1 mm (SCOTT; DAMBLON, 2010). No presente estudo, os carvões vegetais macroscópicos serão caracterizados pela sigla CVM.

Após sua formação, o carvão vegetal torna-se inerte, tanto na biosfera como quando incluso em rochas sedimentares (PRESTON; SCHMIDT, 2006). Todavia, esse material necessita ser incorporado em sistemas sedimentares para que se preserve.

A preservação de estruturas anatômicas em fragmentos de CVM, observáveis principalmente em MEV, tem permitido caracterizar padrões taxonômicos de associações vegetais pretéritas, oferecendo subsídios para interpretação de processo evolutivos das plantas e também da influência dos incêndios em processos de

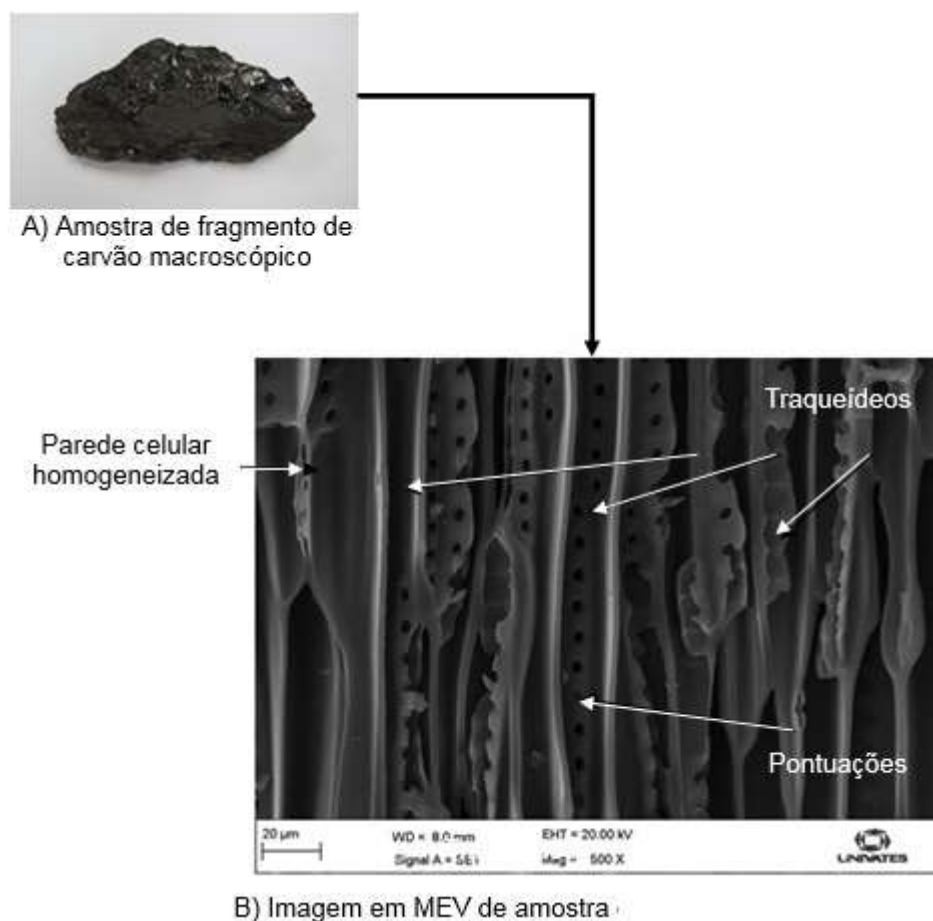
sucessão vegetal. Por outro lado, a partir da compreensão de que carvões vegetais fósseis são produtos de incêndios e que a ignição está vinculada a teores de oxigênio atmosférico, a presença de carvão vegetal em sedimentos sido utilizada como ferramenta na obtenção de modelos (paleo)atmosféricos (BERNER *et al.*, 2003; BERGMAN; LENTON; WATSON, 2004).

O reconhecimento de que o grupo de macerais da inertinita, especialmente a fusinita e a semifusinita, que são componentes orgânicos do carvão mineral não deriva eminentemente por processos de oxidação da matéria orgânica, mas corresponde em sua grande maioria a carvão vegetal produzido por incêndios (SCOTT, 1989; 2002; GUO; BUSTIN, 1998, SCOTT; GLASSPOOL, 2007). Diessel (2010) tem permitido inferir a intensidade de eventos de incêndio utilizando medidas de refletância obtidas pela análise de blocos polidos sob óleo em petrografia orgânica.

O termo maceral, utilizado inicialmente por Stopes (1935), designa a porção orgânica dos carvões minerais detectados em petrografia orgânica, que corresponde basicamente a fragmentos macerados de distintas categorias de órgãos vegetais e também de tipos distintos de vegetação acumulados sob lamina d'água. Esse conceito diferenciou os componentes não minerais dos componentes minerais do carvão. Três grandes grupos de macerais foram classificados inicialmente: vitrinita, liptinita e inertinita. Posteriormente a ICCP (*International Committee for Coal and Organic Petrology*) standardizou normas e sistemas classificatório para análise dos macerais, sendo que a manuscrito referente a ICCP (2001) diz respeito a caracterização da inertinita.

As identificações em campo de carvões vegetais são fáceis, uma vez que apresentam características distintivas macroscópicas que podem ser identificadas a olho nu [coloração negra, brilho sedoso (FIGURA 4[a]). Além disso, em análises laboratoriais, através do Microscopia Eletrônico de Varredura (MEV), o estudo de seus detalhes microscópicos [paredes celulares homogeneizadas e características anatômicas preservadas (FIGURA 4[b]) é relativamente simples (JASPER *et al.*, 2011b; SCOTT, 2010):

Figura 4 – Amostra de fragmento de carvão macroscópico (A) e Imagem em MEV de amostra de Carvão Vegetal Macroscópico (B)



Fonte: Osterkamp (2017, p. 29-30).

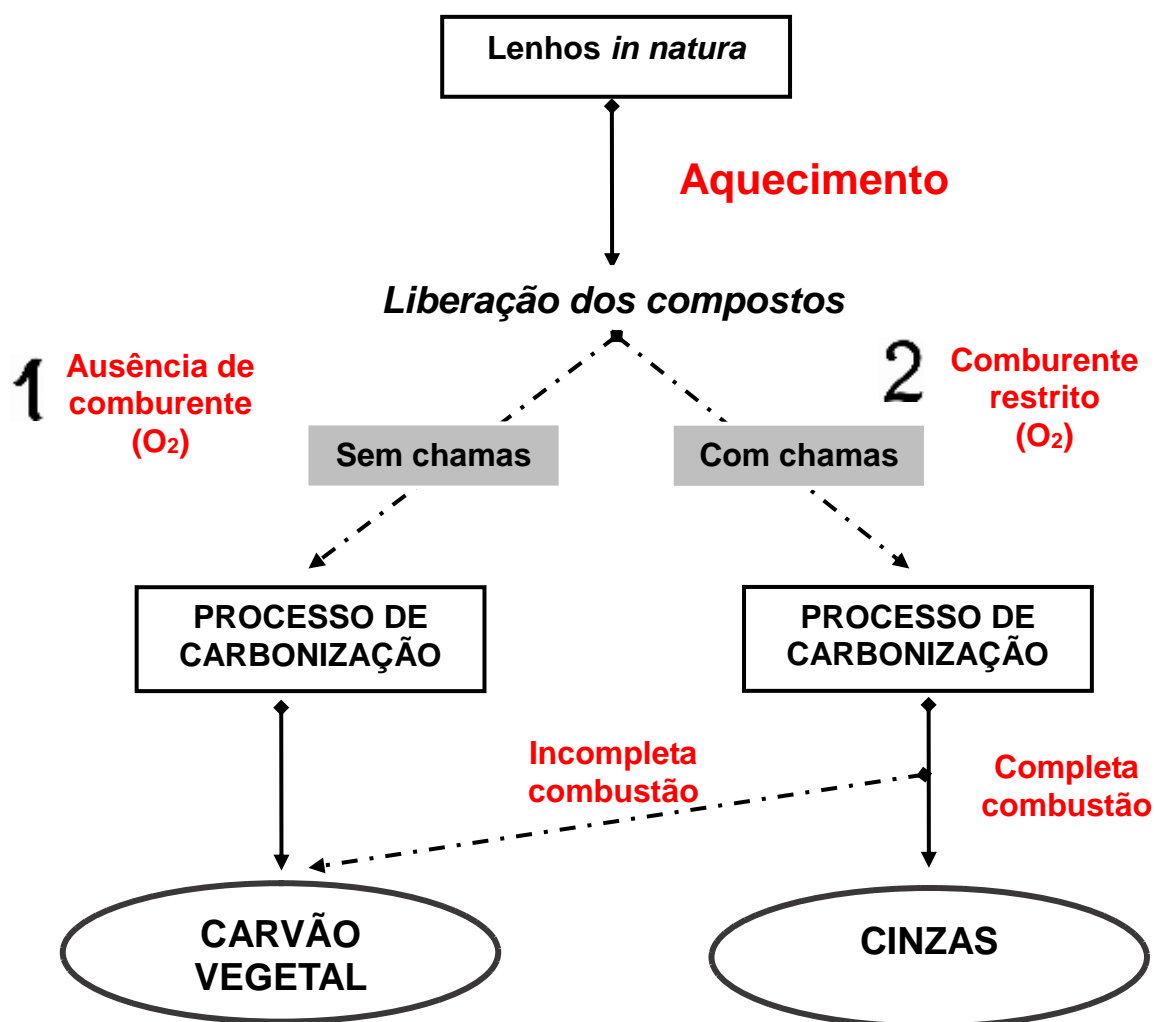
Diferentes pesquisas sobre o Carvão Vegetal Macroscópico evidenciados através de ocorrência de paleoincêndios podem ser observados em estudos realizados por Scott e Jones (1994); Falcon-Lang (2000); Uhl e Kerp (2003); Uhl *et al.* (2004, 2008); Sander (1987); Sander e Gee (1990); DiMichele *et al.* (2004); Wang e Chen (2001); Belcher *et al.* (2010); Scott (2010); Uhl *et al.* (2010; 2012); Jasper *et al.* (2008b), Jasper *et al.* (2011a, 2011b); Jones e Chaloner (1991); Manfro *et al.* (2015); Kauffmann (2008); Kauffmann (2016). Segundo Scott (2010), as plantas, após o processo de transformação para Carvão Vegetal Macroscópico, têm preservados detalhes importantes em relação a sua estrutura, podendo fornecer dados pretéritos e, ainda, possibilitar a reconstrução dos ecossistemas passados e a sua relação com ambientes atuais.

2.4 Carbonização da madeira e propriedades químicas

O processo de carbonização pode ser definido como a decomposição térmica da madeira na ausência ou na presença controlada de ar ou oxigênio, resultando em duas fases: uma sólida, que é o carvão vegetal e uma gasosa, composta por gases condensáveis e gases não condensáveis (ARANTES *et al.*, 2013). O efeito deste aumento da temperatura do material orgânico, por exemplo a madeira, quando misturado com o oxigênio do ar, vai entrar em combustão, proporcionando assim calor para a reação e liberação dos compostos voláteis (PYNE; ANDREWS; LAVEN, 1996).

Braadbaart e Poole (2008) afirmam que o carvão vegetal pode ser formado com o aquecimento do lenho num ambiente: [1] *em ausência de oxigênio*: onde também serão liberadas as substâncias voláteis geradas pelo aquecimento, todavia, não haverá formação de chamas, mas a carbonização na formação de carvão; [2] *em presença de oxigênio*: ocorrendo o processo de queima, liberação das substâncias voláteis geradas pelo aquecimento, produção de chamas, podendo ou não gerar cinzas, e por fim, a produção de carvão se a combustão for completa. A Figura 5 a seguir apresenta os dois processos descritos e propostos por Braadbaart e Poole (2008) no qual o carvão vegetal é produzido.

Figura 5 – Diagrama esquemático que mostra os principais processos através da qual carvão vegetal é produzido a partir de madeira em contextos arqueológicos



Fonte: Braadbaart e Poole (2008, p. 2.435).

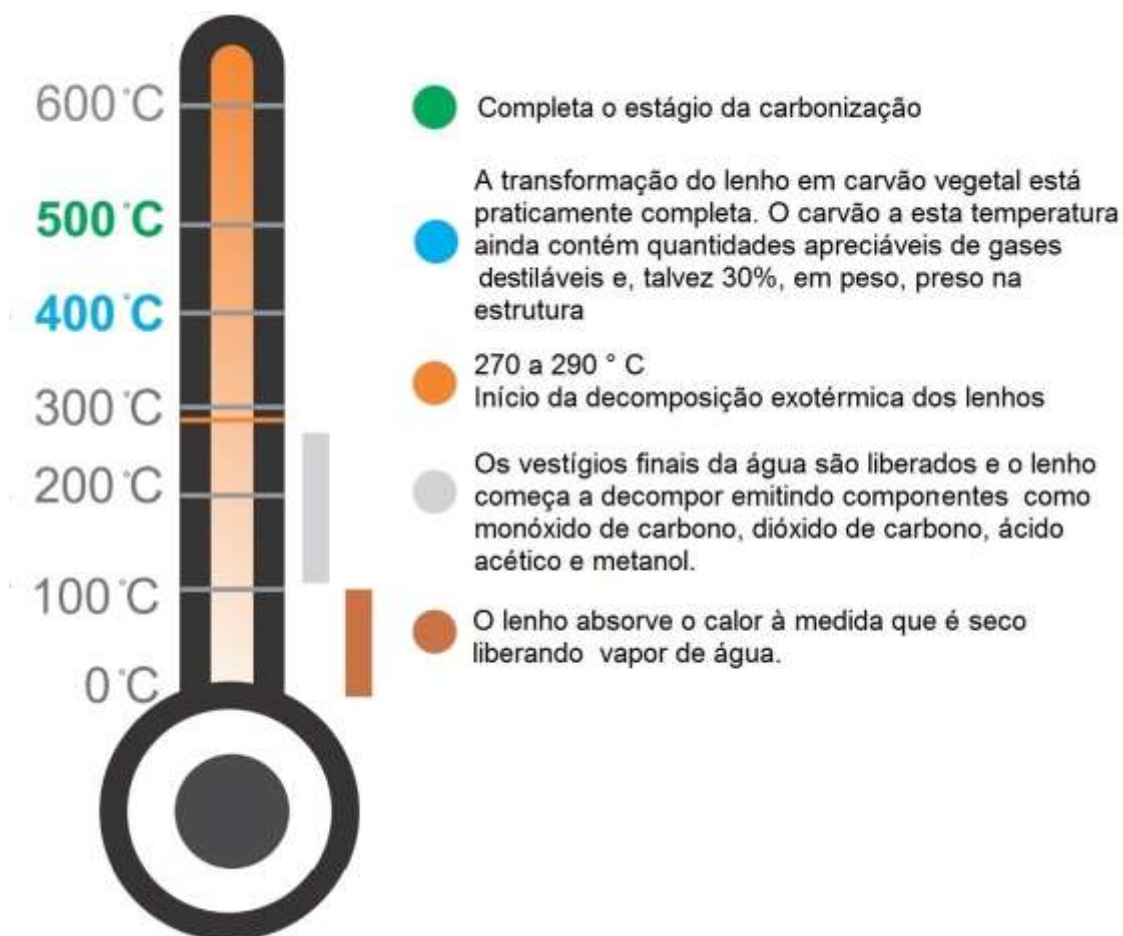
Os incêndios vegetacionais necessitam de oxigênio para se espalhar, e, portanto, o carvão resultante nessa situação é formado na ausência de oxigênio (BEAUMONT, 1985). Dentro do tecido da planta ocorre a carbonização, onde o calor do fogo penetra no tecido da planta onde tem pouco ou nada de oxigênio, ocorrendo uma reação de pirólise. O calor quebra as moléculas resultando em gases voláteis, que quando entram em contato com o oxigênio geram a combustão. Se essa reação é cessada antes de completar a combustão então o carvão vegetal é o resíduo gerado (SCOTT, 2010).

Os tecidos de plantas seguem um padrão similar de formação de carvão vegetal, pois apesar da alteração na parede celular, a anatomia das plantas ainda é preservada, no entanto, os vegetais perdem massa neste processo, perdendo peso. O carbono presente no tecido da planta aumenta e o carbono dominante dentro da parede celular se torna ordenado (ASCOUGH *et al.*, 2010). Ainda, Allué (2002) e Tereso (2007) explicam que quando acontece a carbonização dos vegetais, ocorre o surgimento de fissuras e deformações nos tecidos expostos ao calor. Se a madeira estiver seca, pode haver a contração e colapso das células. Figueroa e Moraes (2009) citam que os lenhos, por ser um polímero natural, quando submetida ao fogo, sofre despolimerização e carbonização, alterando suas propriedades mecânicas conforme o nível de temperatura e tempo de exposição ao calor ao qual foi submetida. A redução de massa, a fragmentação e arredondamento do material carbonizado são algumas características que os lenhos podem apresentar após a combustão (GONÇALVES, 2010).

O lenho sofre modificações quando submetido ao processo de carbonização. As modificações nas propriedades químicas, como as conversões da celulose, hemicelulose e lignina, formando um produto rico em carbono e quimicamente distinto, além das alterações nas propriedades físicas, com significativa perda de massa, modificações da anatômica, volatilização dos compostos e transformações na sua coloração são citados por Gonçalves (2010); Braadbaart e Poole (2008). As modificações estruturais do carvão obtido a diferentes temperaturas, do ponto de vista (paleo)ambiental, podem ser observados nos estudos de Prior e Alvin (1983); Prior e Gasson (1993); Braadbaart e Poole (2008); Gonçalves (2010).

Segundo Conesa, Caballero e Font (1995), cada fração dos componentes da madeira tem uma cinética de decomposição térmica bem diferenciada e, a partir do fornecimento de altas temperaturas promove a decomposição térmica dos seus componentes químicos, passando por um processo de carbonização sob atmosfera inerte e, ou, combustão sob atmosfera oxidante (CARNEIRO *et al.*, 2013). No entanto, cada um desses componentes apresenta essa decomposição mais pronunciada em faixas de temperaturas distintas, conforme observado adaptado de Beaumont (1985) e ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Decomposição térmica dos lenhos nas diversas faixas de temperaturas



Fonte: Adaptado pela autora de Beaumont (1985).

2.5 Análise química dos lenhos *in natura*

Klock *et al.* (2005) salientam que em relação a composição química elementar de lenhos *in natura*, pode-se afirmar que não há diferenças consideráveis, levando-se em conta os lenhos de diversas espécies de lenhos. Os principais elementos existentes são o carbono (C), o hidrogênio (H), o oxigênio (O) e o nitrogênio (N), este em pequenas quantidades. Além destes elementos encontram-se pequenas quantidades de cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg) e outros, constituindo as substâncias minerais existentes nos lenhos. A análise da composição química elementar de diversas espécies, demonstram a seguinte composição percentual, em relação ao peso seco conforme Quadro 2.

Quadro 2 – Análise da composição química elementar dos lenhos em relação ao peso seco

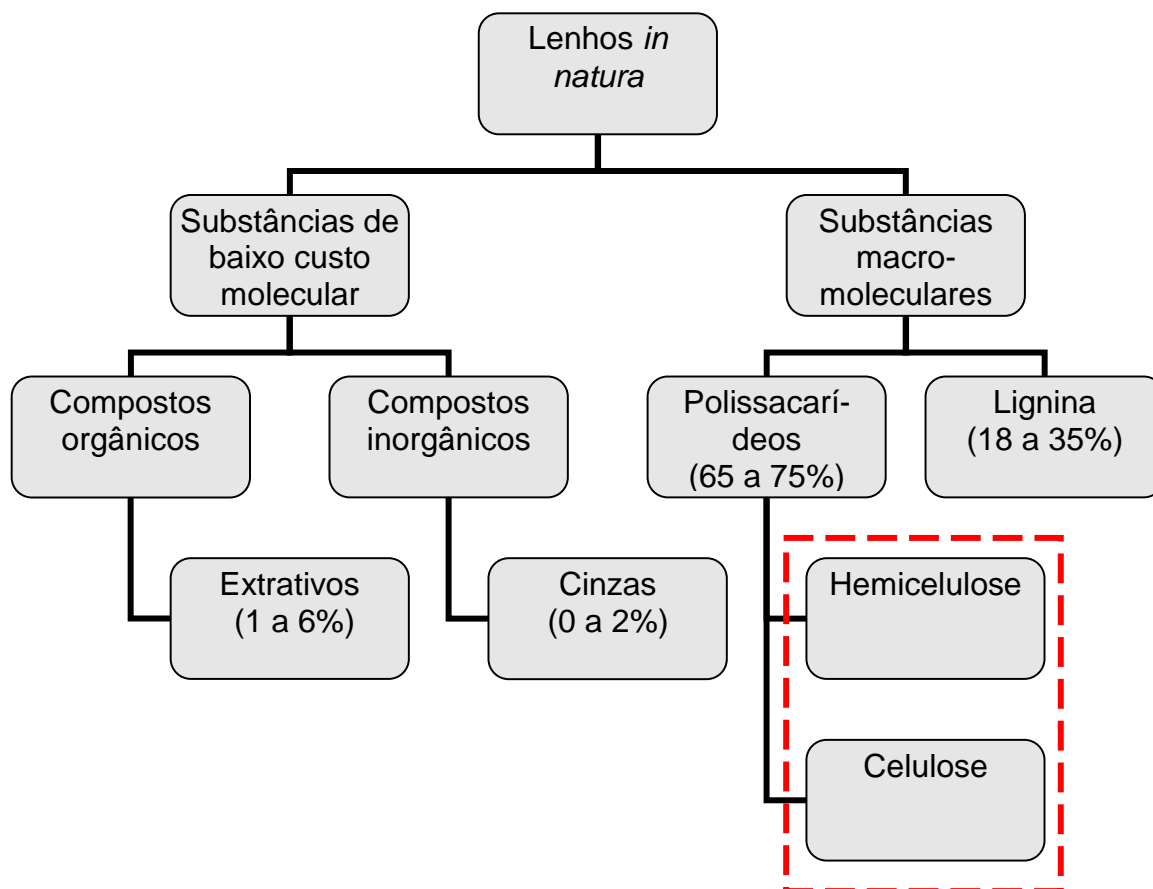
Elemento químico	Porcentagem (%)
C	49 – 50
H	6
O	44 - 45
N	0,1 – 1

Fonte: Klock *et al.* (2005, p. 23).

A composição do carvão vegetal é diferente se comparada a da biomassa, sendo essa normalmente mais rica em umidade, compostos voláteis, Ca, Cloro (Cl), H, K, Mg, manganês (Mn), Na, O e P e possui menores teores de cinzas, carbono fixo, Al, Fe, N, Si, S e Ti, quando comparada com o carvão vegetal (VASSILEV *et al.*, 2010).

Os componentes estruturais dos lenhos *in natura* podem ser divididos em dois tipos: (1) os polissacarídeos que englobam a celulose e as hemiceluloses (65% a 75% da massa seca da madeira); (2) e a lignina (18% a 35%). Para além destes compostos estruturais, existem compostos não estruturais, orgânicos e inorgânicos, que podem ser removidos por processos físicos através de extração com solventes. Estes compostos denominam-se extrativos (1% a 6%) e cinzas (0 a 2%) (FENGEL; WEGENER, 1984). A Figura 7 representa os componentes estruturais dos lenhos *in natura* exposto por esses autores.

Figura 7 – Constituintes químicos dos lenhos



Fonte: Adaptado pela autora de Fengel e Wegener (1984).

Do ponto de vista da análise dos componentes lenhos *in natura*, uma distinção precisa ser feita entre os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular. Klock *et al.* (2005) estabelecem diferenciações entre celulose e hemiceluloses (em destaque na FIGURA 7) e a lignina. Tais apontamentos podem ser observados na Quadro 3.

Quadro 3 – Diferenciação entre celulose, polioses (hemiceluloses) e a lignina

Microcomponentes da madeira	Principais características
Celulose	É o componente majoritário. Pode ser brevemente caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído exclusivamente de β -D-glucose. Devido a suas propriedades químicas e físicas, bem como à sua estrutura molecular, preenche sua função como o principal componente da parede celular dos vegetais.
Polioses (hemiceluloses)	Estão em estreita associação com a celulose na parede celular. Cinco açúcares neutros, as hexoses: glucoses, manose e galactose; e as pentoses: xilose e arabinose, são os principais constituintes das polioses. Algumas polioses contêm adicionalmente ácidos urônicos. As cadeias moleculares são muito mais curtas que a de celulose, podendo existir grupos laterais e ramificações em alguns casos.
Lignina	É a terceira substância macromolecular componente da madeira. As moléculas de lignina são formadas completamente diferente dos polissacarídeos, pois são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano. Do ponto de vista morfológico a lignina é uma substância amorfa localizada na lamela média composta, bem como na parede secundária. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada como o último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e assim fortalecendo, enrijecendo as paredes celulares.

Fonte: Adaptado pela autora de Klock *et al.* (2005).

Rowell *et al.* (2005) ressaltam que a combinação de celulose (40-45%) e as hemiceluloses (15-25%) é chamado de holocelulose e geralmente representa 65-70 % do peso seco da madeira (detalhe em tracejado vermelho na Figura 7). Segundo os autores, esses polímeros são constituídos por açúcares simples, principalmente, a D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico, e menores quantidades de outros açúcares tais como L-ramnose e D-fucose, ainda apontam que esses polímeros são ricos em grupos hidroxila que são responsáveis pela absorção de umidade por ligações de hidrogênio.

No entanto, a composição do carvão vegetal e suas propriedades químicas dependerão do processo de carbonização, ou seja, está atrelado a temperatura final da queima dos lenhos (DEMIRBAS, 2009). Oliveira, Gomes e Almeida (1982) citam que o comportamento dos lenhos representa o somatório do comportamento de cada um de seus componentes principais (celulose, hemiceluloses e lignina), sendo que o carvão vegetal consegue reter 57% do carbono inicial presente na madeira. A

lignina começa a degradar-se sob o efeito de temperaturas relativamente baixas (por volta de 150°C), observa-se, ao contrário da celulose e das hemiceluloses, que a sua decomposição é mais lenta.

Segundo os mesmos autores, a lignina continua a perder peso mesmo em temperaturas superiores a 500°C, resultando, portanto, em uma maior massa carbonosa. Transcorrido o período normal de carbonização, com temperatura média ao redor de 500°C, a perda de peso apresentada pela lignina é significativamente menor que aquelas experimentadas pela celulose e pelas hemiceluloses, restando, ainda, cerca de 40% da sua massa original. A lignina é termicamente mais resistente que os demais carboidratos que compõem o lenho (FIGUEROA E MORAES, 2009).

Oliveira, Gomes e Almeida (1982) citam que a degradação da celulose se processa rapidamente, chegando a perder, de 300°C a 350°C, cerca de 80% da sua massa. As hemiceluloses, por sua vez, começam a perder peso em temperaturas próximas a 225°C, sendo o componente menos estável, considerando-se que, por volta dos 500°C a sua degradação térmica terá sido completa. Já Figueroa e Moraes (2009) expõem que até 600°C, a perda de massa alcança mais de 80%, 95% e 60% para a celulose, a hemicelulose e a lignina respectivamente.

Figueroa e Moraes (2009) citam que os constituintes dos lenhos apresentam estabilidade térmica diferenciada em função da rede cristalina de cada um. Portanto, tudo indica que, a resistência térmica dos constituintes químicos da madeira está intimamente relacionada às suas respectivas estruturas. Assim, quanto mais complexa, mais rígida, mais inacessível, mais fechada e mais cristalina for a estrutura, mais estável do ponto de vista térmico será o correspondente componente químico (OLIVEIRA; GOMES; ALMEIDA, 1982).

2.6 Processos térmicos

Os procedimentos térmicos ou pirogênicos podem ter sido os mais antigos métodos de análise. Especialmente no século XVIII, os métodos térmicos deram relevante contribuição no desenvolvimento da química, como os ensaios de redução

sobre o carvão utilizando o maçarico de boca, os quais auxiliaram a descoberta de vários elementos metálicos. Dentro dessa gama de processos térmicos, a termogravimetria é conceituada como um conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Análises térmicas são convenientes, reprodutíveis e consideradas métodos úteis para caracterização de materiais orgânicos heterogêneos (OLIVEIRA, 2003).

2.6.1 Termogravimetria

As técnicas termoanalíticas têm sido definidas como métodos pelos quais se mede determinada massa ou temperatura (CAVALHEIRO, 1995). A termogravimetria é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (ensaio dinâmico) ou medida em função do tempo a uma temperatura constante (ensaio isotérmico) (GONÇALVES, 2007). Já a Termogravimetria Derivada (DTG) é o método em que se obtém a primeira derivada da massa em função do tempo (dm/dt), ou temperatura (dm/dT). Além de fornecer a velocidade de variação da massa, é possível analisar o início e o fim de cada etapa ocorrida no processo (PINHEIRO; FIGUEIREDO; SÈYE, 2005).

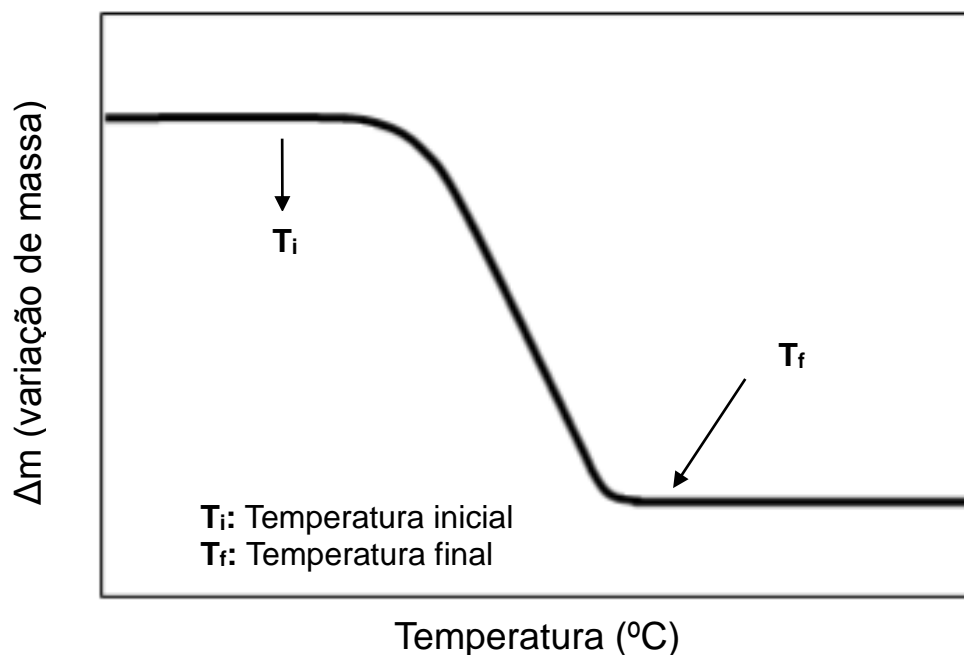
A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

A termogravimetria pode ser realizada em atmosfera oxidante (ar ou oxigênio), podendo-se chegar à combustão, restando somente cinzas no final do processo. Ela também pode ser realizada em atmosfera inerte (N_2 ou CO_2). Neste caso há o desprendimento de umidade e voláteis, além de possíveis reações químicas e

físicas (PINHEIRO; FIGUEIREDO; SÈYE, 2005). Assim, estudos realizados por Barneto, Hernández e Berenguer (2011) em lenhos de eucalipto por processos de pirólise (sem a presença de ar) e por combustão (em ambientes com presença de ar) objetivaram simular de forma aproximada os principais constituintes dos seus lenhos. O processo de termodegradação por pirólise aplicado demonstrou que a perda de massa ocorre em somente uma etapa, sendo basicamente a consequência das volatilizações de holocelulose. Já nos ensaios termodegradativos por combustão, as carbonizações dos lenhos de eucalipto apresentaram duas etapas de perda de massa. A primeira etapa é semelhante ao observado em condições de pirólise, mas ocorre a temperaturas mais baixas, mostrando uma maior taxa de perda de massa. O segundo pico, causado pela oxidação do carvão, ocorre próximo a 450°C. Neste sentido, as técnicas e ferramentas de análise podem igualmente colaborar na elucidação de fenômenos ocorridos na natureza.

A Figura 8 apresenta uma curva termogravimétrica de reação de único estágio. Onde a perda de massa é caracterizada por duas temperaturas: a T_i , que é chamada de temperatura inicial de decomposição e T_f , que é a temperatura final. A temperatura inicial de decomposição é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge a magnitude que a termobalança pode detectar. A temperatura final é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge seu valor máximo de degradação, correspondendo ao término da reação. A diferença entre essas duas temperaturas ($T_f - T_i$) é chamada de intervalo da reação. Quanto menor for a temperatura inicial, menos estável é o material à decomposição térmica. (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Figura 8 – Curva termogravimétrica característica de uma reação em um único estágio



Fonte: Mothé e Azevedo (2009, p. 21).

Através de resultados obtidos por termogravimetria é possível compreender os processos que envolvem reações químicas ou físicas em função da temperatura. Estudos realizados por Ascough *et al.* (2010), em amostras de carvões vegetais associando métodos de espectroscopia Raman e análise termogravimétrica apresentaram resultados benéficos para as investigações arqueológicas e (paleo)ambientais, além de serem rápidas, necessidade de pouca amostra e de custo relativamente baixo. O estudo apresenta a avaliação de amostras de lenhos carbonizados artificialmente e de Carvão Vegetal Macroscópico, uma vez que fornece informações quantitativas sobre o fogo natural (por exemplo, fogo selvagem) e antropogênico (por exemplo, fogo doméstico).

A termogravimetria também foi avaliada por Carneiro *et al.* (2013) objetivando avaliar o perfil de decomposição térmica da madeira da Região do Seridó, Rio Grande do Norte, bem como a consistência desses métodos para decidir quais espécies devem ser indicadas para produção de energia do carvão vegetal comparando com os rendimentos gravimétricos da carbonização obtidos a partir de carbonizações em mufla em escala laboratorial. As técnicas de termogravimetria e

calorimetria diferencial exploratória foram satisfatórias para avaliação da decomposição térmica dos lenhos e garantem consistência na escolha de madeiras que resultam em maior rendimento e maior qualidade do carvão vegetal.

Assim, estudos envolvendo a termogravimetria têm sido relatados com frequência cada vez maior na literatura, e com os mais variados propósitos. Pappa *et al.* (2003) estudaram o efeito de retardadores de fogo sobre os gases formados durante a degradação térmica de celulose. Gómez *et al.* (2007) estudaram o comportamento da desvolatilização dos lenhos de *Pinus* e *Fagus*, provenientes de resíduos de carpintaria e alcachofra (*Cynara cardunculus* L.), uma planta energética, assim como o efeito de três pré-tratamentos, lavagem com água quente, extração com etanol e sua combinação. Risoluti *et al.* (2016) testaram uma nova abordagem para a detecção de β -talassemia em sangue de pacientes com desordem genética. Tomassetti *et al.* (2016) testaram a diferenciação de fósseis humanos muito antigos (~6.000 A.C.) de fósseis menos antigos (algumas centenas de anos A.C. e D.C.).

2.7 Métodos espectroscópicos

A espectroscopia molecular é uma das técnicas analíticas mais importantes para a química moderna, amplamente empregada na identificação e determinação de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas, e na análise de misturas complexas como gasolina e poluentes atmosféricos (BARBOSA, 2007).

O método mais antigo e clássico para a obtenção dos espectros no infravermelho é o de transmissão. Nesse caso, a radiação passa através da amostra, sendo parte absorvida e parte transmitida. Esse método pode ser utilizado para estudo de amostras sólidas, líquidas e gasosas. Em todos os casos, as amostras devem ser colocadas em uma célula, cuja janela seja transparente na região do infravermelho (BARBOSA, 2007).

De acordo com Alves (2015), dependendo das características das amostras sob análise, e também da região espectral de interesse, podem ser usados vários

tipos de janelas. No Quadro 4 estão apresentadas uma lista dos tipos mais comuns de elementos utilizados, bem como suas características principais.

Quadro 4 – Materiais mais comuns utilizados como “janelas” e suas propriedades

Material	Solubilidade em g/100 ml de H ₂ O*	Facilidade de uso	Propriedades (Barbosa, 2007)
NaCl	35,7	Quebra e pode ser polida com facilidade. Muito utilizada.	Solúvel em água, glicerina e etanol. Quebra e pode ser polida com facilidade. Muito utilizada.
CaF ₂	$1,7 \times 10^{-3}$	Não quebra. Dificuldades no polimento. Relativamente mais cara que a de NaCl.	Insolúvel em água, resistente a ácidos e bases; sensíveis e soluções de sais NH ₄ ⁺
KBr	53,8	Quebra e pode ser polida com facilidade. Um pouco mais cara que a de NaCl.	Solúvel em água, glicerina e etanol, ligeiramente solúvel em éter etílico, baixa resistência mecânica e a choque térmico.
CsI	44	Não quebra. Moderadamente fácil de ser polida. Mole, deforma com facilidade. Custo alto.	Solúvel em água e etanol; macio e muito higroscópico.

Fonte: Adaptado pela autora de Alves (2015) e de Barbosa (2007).

A maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos possui ligações covalentes, que absorvem radiação na região do infravermelho (PASQUINI, 2003). A faixa da região do infravermelho compreende aproximadamente de 0,8 μm a 1000 μm . O Quadro 5 ilustra a porção desta faixa no espectro eletromagnético e a sua divisão em três partes (SKOOG; HOLLER; NEIMAN, 2009).

Quadro 5 – Divisão do espectro eletromagnético na região do infravermelho em três partes principais e as suas características

REGIÃO	COMPRIMENTO DE ONDA/FREQÜÊNCIA	CARACTERÍSTICA
Infravermelho próximo	0,8-2,5 μm (12500-4000 cm^{-1})	Região harmônica/combinatória
Infravermelho médio	2,5-50 μm (4000-200 cm^{-1})	Região de vibração-rotação
Infravermelho distante	50-1000 μm (200-10 cm^{-1})	Região de rotação

Fonte: Skoog, Holler e Neiman (2009, p. 56).

Com exceção de algumas moléculas mononucleares, tipicamente O₂, N₂ e Cl₂, a espectroscopia do infravermelho constitui uma importante ferramenta para a identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros, uma vez que, todas as espécies moleculares absorvem a radiação no infravermelho. Além disto, com

exceção de alguns compostos quirais no estado cristalino, cada espécie molecular apresenta um espectro de infravermelho de absorção que é único, sendo considerada uma propriedade físico-química característica (SKOOG; HOLLER; NEIMAN, 2009; PASQUINI; BUENO, 2007).

A espectroscopia no infravermelho foi uma das técnicas utilizadas por Lucejko *et al.* (2015) para identificação de artefatos arqueológicos. Os autores descrevem que as alterações químicas produzidas pela deterioração e envelhecimento em madeira arqueológica pode ser estudada com técnicas químicas combinadas, proporcionando assim, diferentes tipos de informação. Além disso, as técnicas analíticas requerem uma quantidade mínima de amostra, em alguns casos, inferior a 1 mg, tornando-se assim particularmente adequada para estudar objetos do patrimônio cultural onde a quantidade de amostra é um fator limitante. Ainda segundo os autores, a utilização de ferramentas analíticas instrumentais auxilia a compreensão da morfologia, da composição química, e do estado de degradação do objeto de estudo.

Este estudo foi a primeira publicação resultante de um estudo detalhado sobre as aplicações dos métodos instrumentais em estudos arqueológicos. O trabalho foi desenvolvido através da associação de técnicas microscópicas e espectroscópicas, tais como Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (FTIR, Raman, RMN) e técnicas de pirólise analítica (Cromatografia a Gás acoplada ao Espectrômetro de Massas, GC/MS), Pirólise acoplada a Cromatografia a Gás/Espectrometria de Massa (Py-GC/MS), com ênfase em suas potencialidades e limitações. A partir dos levantamentos realizados, o estudo concluiu que o uso de uma abordagem multi-analítica para avaliar o estado de conservação de objetos de lenhos arqueológicos e históricos é o melhor método para a obtenção de uma gama completa e complementar de informações.

Outros estudos descrevem o uso da espectroscopia em amostras fossilizadas, tais como: D'Angelo, (2004; 2006); D'Angelo e Marchevsky (2004); D'Angelo, Zodrow e Camargo (2010); D'Angelo *et al.* (2011); D'Angelo, Zodrow e Mastalerz (2012); Zodrow *et al.* (2012); O'Keefe *et al.* (2013); entre outros.

2.8 Métodos quimiométricos de análise

A quimiometria é uma ferramenta matemática e estatística frequentemente utilizada para maximizar as informações que podem ser extraídas de um conjunto de dados (MORGANO *et al.*, 1999). De acordo com os autores, a quimiometria desenvolve ferramentas computacionais que permitem explorar os resultados obtidos por meio de análises químicas, a fim de verificar a existência de similaridades entre as amostras que, por sua vez, correspondem às semelhanças na composição química.

Os métodos de análise multivariada aplicados na modelagem de informação química fazem parte da área da quimiometria e são assim denominados, pois no caso da espectroscopia permitem manipular dados de absorbância espectrais associados a uma ou mais frequência ao mesmo tempo. Estes métodos têm possibilitado modelar propriedades químicas e físicas de dados simples e complexos a partir de dados espectrais (ZAMORA *et al.*, 2005).

Quando da aquisição dos espectros por técnicas de reflexão ou transmissão, alguns fenômenos não desejados podem ocorrer, como, por exemplo, ruídos das mais diversas origens, sejam provocados pela não homogeneidade da amostra, sejam os que acompanham os sinais analíticos obtidos por técnicas instrumentais (FERRÃO, 2000). Na tentativa de eliminação ou minimização desses ruídos, que podem dificultar a interpretação dos dados, podem ser empregadas técnicas de tratamento do espectro como transformações, sendo elas:

- a) *Normalização*: consiste em dividir cada intensidade do espectro pela média e é usado para deixar os dados numa mesma escala;
- b) *Variação Normal Padrão (SNV)*: nesse procedimento, cada espectro é corrigido individualmente, sendo os valores centrados e posteriormente escalados pelo desvio padrão calculado dos valores espectrais individuais (BOVOLINI, 2010). A transformação corretiva SNV também é utilizada para compensar a dispersão das variações espectrais (QU *et al.*, 2008). Calcula-se a média e o desvio padrão de uma amostra baseados na primeira variável

incluída, e o valor para cada variável incluída é corrigida pela primeira subtraindo e em seguida dividindo pelo desvio padrão (INFOMETRIX, 2011).

- c) *Primeira e segunda derivadas*: Geralmente utilizadas para remover as compensações de base e os efeitos de espalhamento, este processo elimina as mudanças de base, mas mantém as diferenças do restante do espectro (INFOMETRIX, 2011; WU *et al.*, 2010). São também transformações de alisamento baseadas em um filtro polinomial de *Savitzky-Golay*. Este método aplica nas variáveis independentes em uma janela contendo um ponto central de dados e n pontos de cada lado. Um polinômio de segunda ordem ponderado é ajustado a esses $2n + 1$ pontos onde o ponto central é substituído pelo valor calculado (INFOMETRIX, 2011).
- d) *Correção do espalhamento de luz (MSC)*: usada com a finalidade de corrigir o efeito do espalhamento de luz presente nos espectros obtidos por técnicas de reflexão, causados, principalmente, pela falta de homogeneidade ótica das amostras (SABIN; FERRÃO; FURTADO, 2004).

O que antecede o tratamento dos dados é denominado como pré-processamento. Diferente das transformações, é uma operação orientada entre as variáveis para um conjunto de amostras de duas ou mais amostras, permitindo compará-las em diferentes dimensões. Numa matriz, pode ser descrito como um escalonamento de coluna. A adição de uma amostra a um conjunto de dados pode influenciar grandemente no efeito dessa técnica de pré-processamento. O pré-processamento é necessário porque vários algoritmos multivariados calculam resultados impulsionados por padrões de variância nas variáveis independentes (INFOMETRIX, 2011).

Dentre os pré-processamentos mais utilizados em análise multivariada destacam-se o processo de autoescalar os dados e o processo de centrá-los na média (BRO; SMILDE, 2001). Centrar os dados na média consiste em subtrair cada intensidade pelo respectivo valor médio para cada comprimento de onda. Já autoescalar os dados, representa centrar os dados na média e dividir pelo respectivo desvio padrão (MATOS *et al.*, 2003).

O número de parâmetros analisados (variáveis) nos estudos de reconhecimento de padrões é elevado, e a representação gráfica de todo o conjunto de dados facilita a interpretação dos resultados. Alguns algoritmos foram desenvolvidos para elaborar gráficos que representem a maior quantidade possível das informações contidas em um conjunto de dados analíticos. Entre eles, destacam-se a Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA) e a Análise de Componentes Principais (PCA) (NETO; ROSSI; ZAGONEL, 1999).

HCA e PCA permitem a visualização gráfica de todo o conjunto de dados, mesmo quando o número de amostras e variáveis é elevado. A análise de componentes principais e de agrupamento hierárquico são técnicas de estatística multivariada complementares que têm grande aceitação na análise de dados químicos (MOITA; NETO, 1999).

Estudos desenvolvidos utilizando tais ferramentas apresentaram características químicas significativas, contribuindo para uma fonte valiosa de dados *proxy* (paleo)ambientais, tais como: Ascough *et al.* (2010); Zodrow *et al.* (2012); O'Keefe *et al.* (2013); D'Angelo *et al.* (2011); D'angelo e Zodrow (2015); Diaz *et al.* (2016); Zodrow, D'angelo e Cleal (2016), entre outros.

2.8.1 Análise de Componentes Principais (PCA)

Morgano *et al.* (1999), o método PCA está baseado na correlação entre variáveis *scores* e as colunas da matriz de *loadings*, correspondem aos autovetores da matriz de correlação (ou variância e covariância dependendo do pré-processamento utilizado), enquanto os autovalores representam uma fração da variância total dos dados. Assim, cada componente principal descreve uma porcentagem da variância total dos dados.

Ainda segundo os autores, uma das vantagens destas transformações é que ruídos experimentais podem ser eliminados, pois estes não estão correlacionados com as informações contidas na matriz de dados original. E a outra vantagem é que

podem ser escolhidas as variáveis originais mais importantes do ponto de vista estatístico.

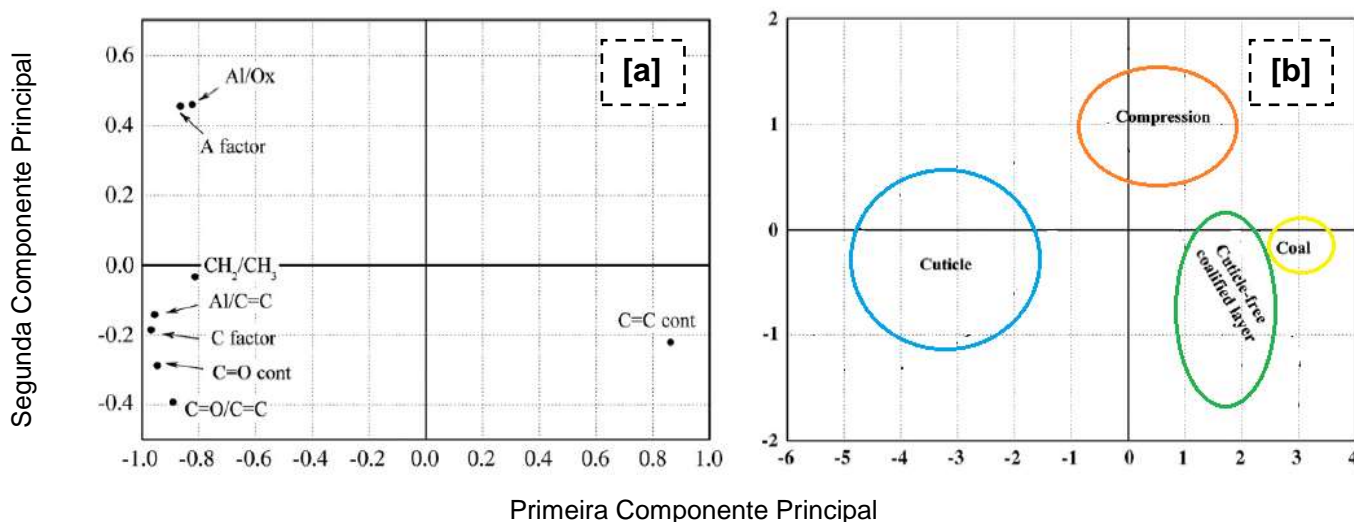
A análise de fatores é realizada sobre uma matriz de dados que relaciona um conjunto de variáveis a diversos experimentos (amostras). Esta matriz de dados A pode ser centrada na média ou escalonada, sendo decomposta no produto de três matrizes através do algoritmo de decomposição de valor singular (SVD) (SMITH, 2002).

De acordo com Neto, Rossi e Zagonel (1999), a análise de componentes principais também pode ser usada para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear dos primeiros componentes principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico.

Existem pacotes computacionais de estatística que fazem todas as operações necessárias à obtenção de componentes principais e agrupamento hierárquico, inclusive o tratamento prévio de padronização e escalonamento dos dados, como é o caso do Chemoface[®], ChemoStat[®], PIROUETTE[®], etc.

D'Angelo *et al.* (2011) realizaram estudos utilizando a caracterização químicas por espectrometria (FTIR) associado os modelos multivariados em amostras de fósseis preservados. Na Figura 9, evidenciam-se a análise dos componentes principais (*loadings*) [a] e formação dos *clusters* [b] nas amostras avaliadas neste estudo.

Figura 9 – Análise das componentes principais das amostras: Figura dos *loadings* [a] e [b] formação dos grupos das amostras indicado por zonas elípticas aproximadas delimitadas que não têm qualquer significado estatístico



Fonte: Adaptado pela autora de D'Angelo *et al.* (2011).

Segundo D'Angelo *et al.* (2011), os resultados permitem postular os grupos funcionais que caracterizam as diferentes amostras. Ainda se evidencia a segregação do carvão dos demais três grupos, ou seja, mostrando que a amostra de carvão tem uma maior similaridade entre si se comparada as demais amostras. Os resultados também demonstraram que as amostras de carvão possuem cadeias mais curtas e mais ramificadas. Além disso, os estudos associando técnicas de análise química com multivariada permitem inferir mais dados sobre a quimiotaquonomia, tafonomia molecular e (paleo)ambientes.

Ao encontro disso, o uso de métodos quimiométricos permitem construir modelos a partir da relação entre as características físicas e compostos químicos presentes nas análises. Assim, estudos envolvendo técnicas quimiométricas associadas à termogravimetria e espectroscopia têm sido usadas com frequência cada vez maior na literatura, e com os mais variados propósitos; tais como: Gómez *et al.* (2007); Tan e Widjaja (2008); Maggio *et al.* (2011); Marcelo *et al.* (2016) e Soares *et al.* (2017).

2.8.2 Modelagem Independente Flexível por Analogias de Classes (SIMCA)

O método de reconhecimento de padrão supervisionado SIMCA (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*), introduzido por Svante Wold em 1976, tem sido um dos métodos mais utilizados na classificação de amostras. De acordo com Carneiro (2008), esta ferramenta considera para a classificação informações da distribuição da população, estima um grau de confiança da classificação e pode prever novas amostras como pertencentes a uma ou mais classes ou nenhuma classe.

Este método é construído a partir de modelos baseados em componentes principais, no qual cada classe corresponde a um conjunto de treinamento. Um número ótimo de componentes principais é determinado independentemente para cada classe e o modelo final é obtido através da definição da fronteira entre cada PCA modelado. Como consequência, uma hipercaixa com tantas dimensões quantas forem o número de Componentes Principais (CP's) mais adequados para cada classe é obtida (SABIN; FERRÃO; FURTADO, 2004).

Sabin, Ferrão e Furtado (2004) salientam que, uma vez definidas as hipercaixas, é importante verificar se existem classes com sobreposição. O poder de discriminação dos modelos SIMCA se baseia na não existência de sobreposição entre duas classes diferentes, bem como na maior distância interclasses possível. A classificação de uma amostra externa àquelas empregadas na modelagem SIMCA é baseada nas diferentes projeções possíveis no espaço dos *scores* avaliando-se se a mesma encontra-se dentro das fronteiras definidas para a respectiva classe em todas as projeções obtidas.

Segundo Sanches (2009), ao se comparar o método PCA com o SIMCA, pode-se dizer que a PCA simplesmente define um sistema de coordenadas no qual as amostras estão representadas, sendo esta utilizada apenas para análise exploratória dos dados, e não para classificação. Já o SIMCA utiliza os eixos definidos por estes sistemas de coordenadas, estabelecendo fronteiras sendo usado justamente para classificar amostras.

O SIMCA é um método bem estabelecido na literatura e é largamente utilizado para classificação de amostras em conjuntos de dados com alta dimensionalidade. Alguns estudos descrevem o uso deste método, tais como: Ferreira (2002), Sabin, Ferrão e Furtado (2004), Morales *et al.* (2008), Mueller *et al.* (2013), entre outros.

Em conclusão a fundamentação teórica realizada, e dando sequência a este trabalho, segue a apresentação da metodologia que foi utilizada.

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Tendo como base os objetivos anteriormente descritos, a pesquisa foi realizada através de um abordagem quali-quantitativa. Rudio (1986) examina que de acordo com o tipo de informações que se deseja obter, há uma variedade de instrumentos que podem ser utilizados e maneiras diferentes de operá-los.

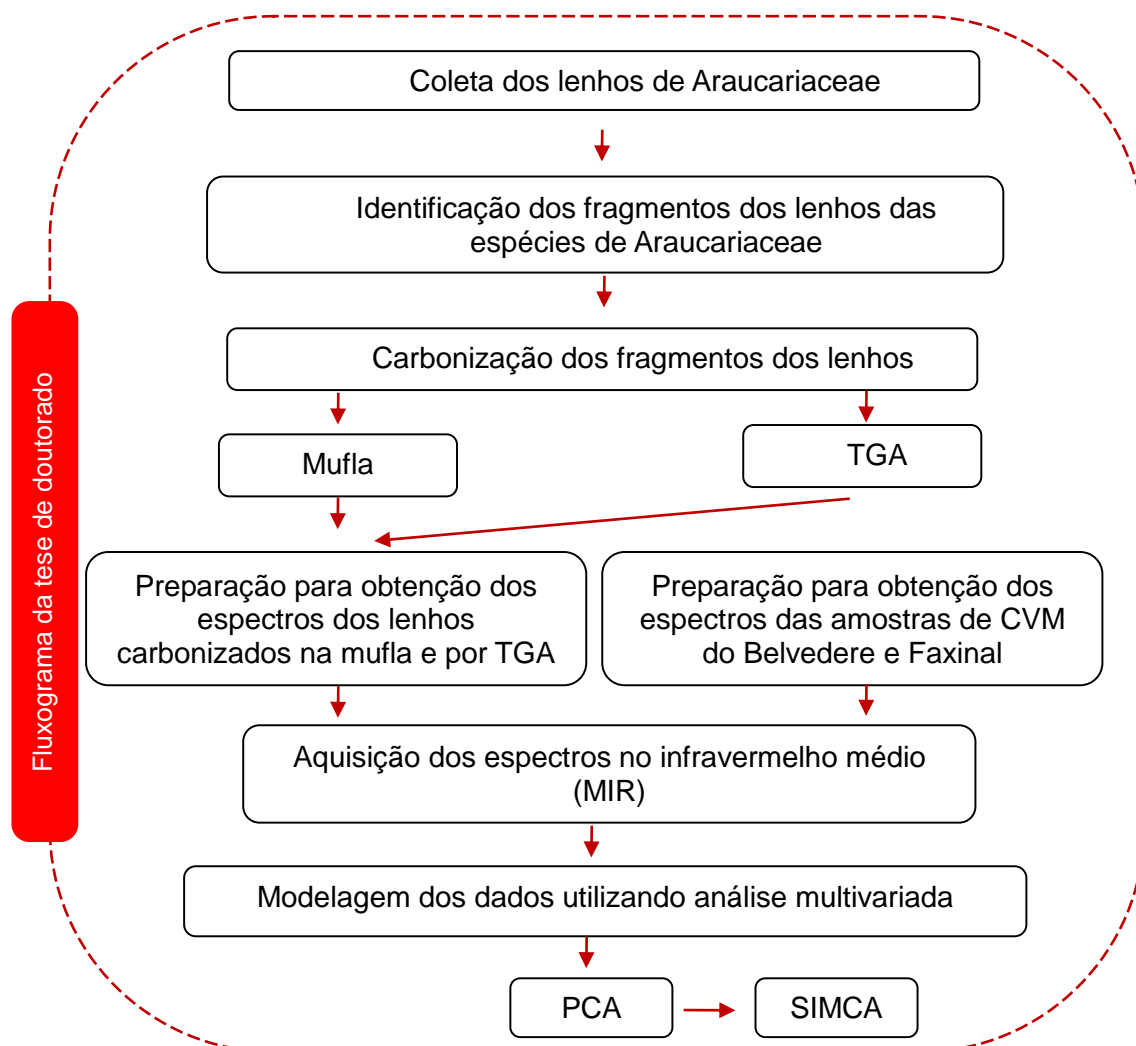
Os instrumentos mais úteis à pesquisa são os que, além de assinalar a presença ou ausência de um fenômeno, são ainda capazes de mensurá-lo, dando-nos uma medida sobre o mesmo (RUDIO, 1986, p.89).

A investigação do objeto, levando-se em conta o seu objetivo geral, foi realizada por meio de pesquisa exploratória e descritiva. Santos (2000) salienta que estas pesquisas visam desenvolver uma maior familiaridade com o tema estudado, melhor compreensão e experiência do problema a ser investigado. Dentro deste contexto, os procedimentos metodológicos adotados nesta pesquisa foram bibliográficos e experimentais pois ambos permitem ao pesquisador uma visão ampla do objeto de estudo.

O trabalho foi desenvolvido no Núcleo de Eletrofotokuímica e Materiais Poliméricos da Univates (NEMP/Univates) e os equipamentos utilizados estão localizados no Centro Tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos (CTPPA)/Univates.

O desenvolvimento do projeto foi de acordo com o apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma executivo da tese de doutorado



Fonte: Da autora (2017).

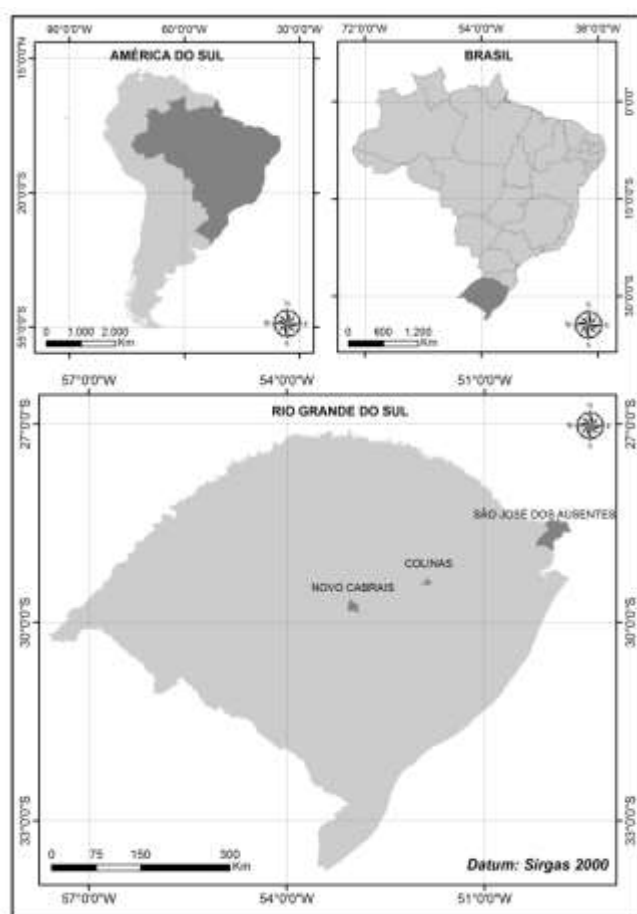
Além dessas etapas citadas na Figura 10, o projeto de pesquisa contemplou bolsa de doutorado sanduíche no período de novembro de 2015 a maio de 2016 em *Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum*, Frankfurt/Alemanha. O estudo desenvolvido no exterior propôs contribuir para o estabelecimento de uma metodologia química a partir da identificação de fragmentos de lenhos carbonizados artificialmente através das análises de Carbono Orgânico Total (COT). Este estágio objetivou complementar os dados obtidos no Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento (PPGAD)/Univates, Brasil.

3.1 Detalhamento dos procedimentos metodológicos

3.1.1 Coleta e identificação das espécies de Araucariaceae

Fragmentos de lenhos de três espécies de Araucariaceae foram coletados em diferentes localidades do Rio Grande do Sul, Brasil (FIGURA 11). Foram extraídas de espécimes abatidas por motivos diversos em áreas dos municípios de São José dos Ausentes ($28^{\circ} 47' 06,56''$ S e $49^{\circ} 58' 50,85''$ L – *Araucaria angustifolia*), Novos Cabrais ($29^{\circ} 47' 3,48''$ S e $52^{\circ} 58' 14,59''$ L – *Araucaria bidwillii*) e Colinas ($29^{\circ} 32' 28,84''$ S e $51^{\circ} 50' 28,35''$ L – *Araucaria columnaris*).

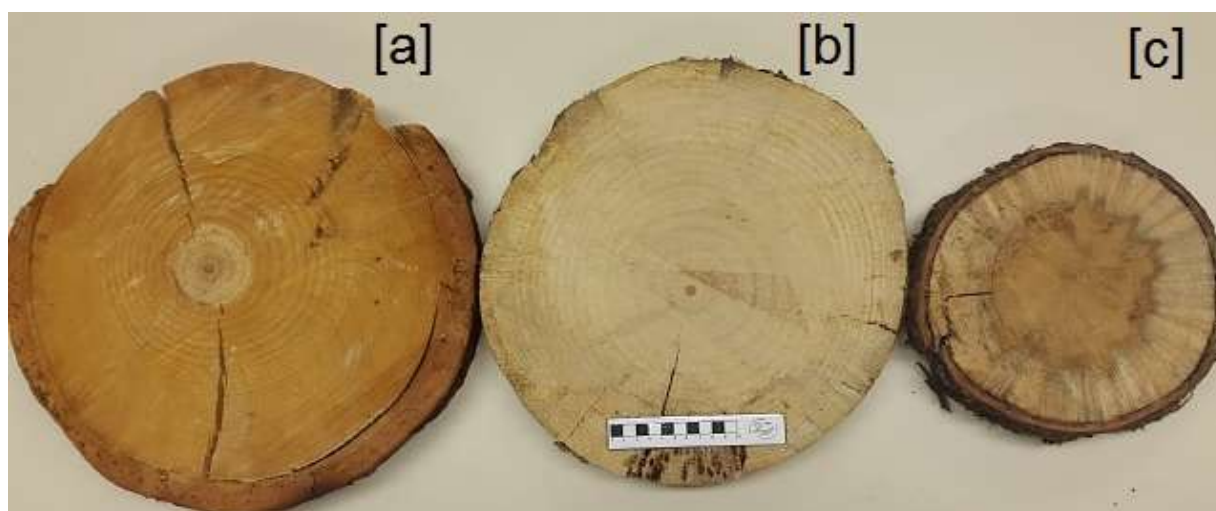
Figura 11 – Mapa de localização dos municípios de coleta fragmentos de lenhos de três espécies de Araucariaceae



Fonte: Osterkamp (2017, p. 55).

As amostras foram obtidas em forma de discos a 1,50 m de altura, medindo 8 cm de espessura e 18 a 35 cm de diâmetro (FIGURA 12). Os fragmentos dos lenhos eram secos e não receberam tratamento térmico que antecederesse as análises físicas e químicas. Os fragmentos de lenhos secos foram identificados de duas formas diferentes, antes e depois do processo de carbonização. As amostras que antecedem a queima foram identificadas como lenhos *in natura* e, após o processo de queima, as amostras foram identificadas como lenhos carbonizados artificialmente.

Figura 12 – Fragmentos de lenhos de três espécies de Araucariaceae: [a] *Araucaria angustifolia*, [b] *Araucaria bidwillii* e [c] *Araucaria columnaris*



Fonte: Da autora (2017).

3.1.2 Coleta e identificação das amostras de CVM

Os fragmentos de Carvão Vegetal Macroscópico analisados no presente estudo provêm de dois afloramentos incluídos na Formação Rio Bonito, Grupo Guatá, na bacia intracratônica do Paraná, relacionadas a ambientes sedimentares distintos, se bem que dentro de um extenso sistema deposicional laguna-barreira, onde as turfeiras se formaram protegidas das variações eustáticas pelas ilhas de barreira (HOLZ, 2003).

3.1.2.1 Jazida do Faxinal

A jazida de carvão do Faxinal localizada a 100 km a oeste de Porto Alegre foi explorada entre 1985 e 2009 como uma mina a céu aberto contendo 5 camadas expressivas de carvão mineral (idade radiométrica 291 ± 1.3 Ma, topo do Samaritano de acordo com Guerra-Sommer *et al.* (2008).

Schmidt *et al.* (2015) identificam nessa jazida um evento de incêndio autóctone/hipoautóctone em vegetação arbórea contendo grandes fragmentos de lenhos queimados (Carvão Vegetal Macroscópico) comprimidos (até 25 cm de diâmetro), na base de uma camada de *tonstein* de 12 centímetros de espessura (cinza vulcânica sedimentada) intercalada ao carvão da Camada Superior (S).

Os lenhos, dados os padrões anatômicos, provavelmente são correspondentes a Glossopteridales ou Cordaitales, grupos gimnospérmicos extintos, sendo registrada também na parte externa dos lenhos a presença de tecidos muito delicados de floema em associação orgânica com o xilema, também queimados. Foram detectados também incêndios recorrentes registrados pela presença de pequenos fragmentos (média: 4,5 cm de diâmetro) de Carvão Vegetal Macroscópico também relacionados a gimnospermas, dispersos aleatoriamente no limite superior do leito de *tonstein* com a camada de carvão, a partir do qual se reiniciavam as condições de geração de turfa. O padrão de distribuição e fragmentação indicou que esses fragmentos foram transportados, mas eram procedentes de vegetação relacionada a terras baixas circundantes a turfeira (SCHMIDT *et al.*, 2015).

3.1.2.2 Afloramento do Belvedere

O afloramento Curva do Belvedere encontra-se localizado no município de Encruzilhada do Sul, Rio Grande do Sul, às margens da BR 471, a nordeste da sede do município, nas coordenadas geográficas 52°25'582"O e 30°22'022"S. O nome do afloramento se deve ao fato de que a exposição é contígua do Belvedere localizado nesta rodovia, cerca de 100 metros ao norte do mesmo. Neste afloramento estão

representados registros da deposição sedimentar da Bacia do Paraná com rochas clásticas e orgânicas atribuídas à formação Rio Bonito (BICA, 2014).

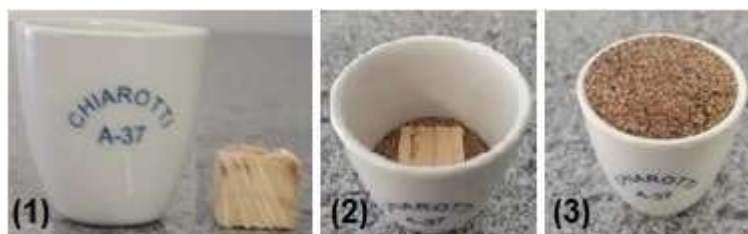
3.2 Processos térmicos

3.2.1 Processo de carbonização em mufla

Os lenhos *in natura* foram carbonizados em mufla SP Labor (modelo SP-1200). As amostras foram cortadas com dimensões de 1,0 cm x 1,0 cm x 1,0 cm (1,0 cm³), com variância de 0,02 cm (FIGURA 13-1). Posteriormente, no cadinho de porcelana (Chiarotti A-37) foi depositada uma quantidade de areia suficiente para preencher o fundo do mesmo (FIGURA 13-2). Após esta etapa, a amostra previamente pesada foi colocada dentro do cadinho de porcelana e, objetivando restringir a quantidade de oxigênio no processo de carbonização, o recipiente foi preenchido até sua borda com areia do mar purificada (Merck) com ácido e calcinada, cujo tamanho de partícula varia de 0,1 a 0,3 mm.

Para iniciação do processo de carbonização, a temperatura de aquecimento do forno mufla ficou regulado em 50°C por 5 minutos para estabilização. Após atingir esse tempo, os cadinhos de porcelana (FIGURA 13-3) foram colocados no interior da mufla e iniciou-se o processo de inertização do ambiente com o gás nitrogênio. O mesmo foi escolhido pois é um gás inerte, não metal, inodoro e insípido, constituído cerca de 4/5 da composição do ar atmosférico e, principalmente, por não participar dos processos de respiração e combustão. O nitrogênio gasoso foi inserido no sistema por 5 minutos com uma vazão controlada de 2 Bar. Após este tempo, foi cessada a utilização do nitrogênio e regulada a temperatura desejada. Quando o equipamento atingiu a temperatura estipulada, a mesma permaneceu por 60 minutos. Posterior a esse período, as amostras eram retiradas da mufla e acondicionadas em dessecador até atingir peso constante.

Figura 13 – Processo de preparação das amostras dos lenhos *in natura*: (1) Representação do corte da amostra do lenho *in natura*; (2) Preparação da amostra no cadinho de porcelana e; (3) Amostra pronta para ser encaminhada para a mufla



Fonte: Da autora (2017).

As temperaturas da queima dos lenhos *in natura* foram feitas num intervalo de 50°C a 1000°C, variando-se a temperatura de 50°C em 50°C e com taxa de aquecimento avaliada em 25°C.min⁻¹. No entanto, neste estudo foram avaliadas apenas o intervalo de 200 °C a 600°C. As temperaturas inferiores a 200°C apresentaram não foram usadas neste estudo pois não era possível realizar a masceração das mesmas no FTIR e, as temperaturas superiores a 600°C, estavam muito quebradiças e misturadas com a areia utilizada no processo de carbonização. Esta mistura prejudicaria a leitura no FTIR e não teríamos dados confiáveis na análise multivariada. As análises foram realizadas em triplicata para cada temperatura de queima e para cada uma das três espécies avaliadas, totalizando 81 amostras.

Foram realizadas comparações visuais nas amostras após o processo de carbonização em mufla. A cor das amostras foi analisada em cada temperatura, observada a olho nu, e detectada visualmente a diferença antes e depois da carbonização.

3.2.2 Caracterização dos lenhos *in natura* por termogravimetria

No processo de carbonização utilizou-se o analisador termogravimétrico Perkin Elmer, modelo TGA-4000. As análises termogravimétricas foram realizadas

sob atmosfera de nitrogênio gasoso, a uma vazão constante de 20 ml.min⁻¹, utilizando-se 20 mg (\pm 2 mg) de amostra para cada temperatura de carbonização. As análises foram realizadas a partir da temperatura ambiente, em torno de 25°C.

As temperaturas da queima das amostras dos lenhos foram de 50°C em 50°C, num intervalo de 50°C a 995°C. As análises foram realizadas em 3 réplicas para cada temperatura de queima. A rampa de aquecimento foi de 25°C min⁻¹ até obter a temperatura desejada.

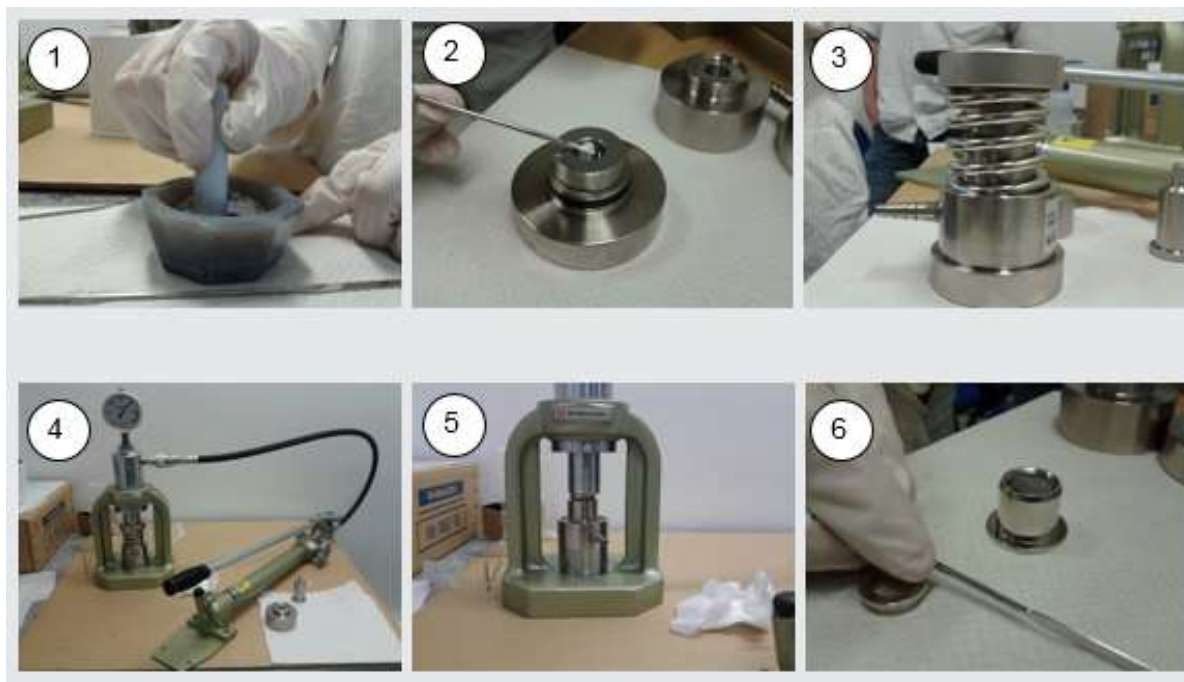
O percentual de massa residual durante o processo de carbonização foi calculada a partir da massa inicial de cada amostra subtraindo-se o valor da massa final obtida e expressa em porcentagem.

3.3 Obtenção dos espectros por infravermelho

Os espectros foram adquiridos no espectrofotômetro SHIMADZU, modelo IR Affinity-1. Antecedendo as leituras dos espectros, foi necessário realizar a preparação das amostras de lenhos carbonizados artificialmente. Essa etapa foi obtida a partir da confecção da pastilha de KBr (Brometo de Potássio), conforme Barbosa (2007).

A Figura 14 apresenta sequencialmente as etapas para preparação das pastilhas: [1] Processo de maceração dos lenhos carbonizados artificialmente com o auxílio de KBr; [2] Amostra sendo inserida no acessório do pastilhador; [3] Montagem dos acessórios necessários para a prensagem da amostra; [4] Prensagem da amostra com pressão mínima de 80 atm; [5] Liberação da pressão para retirada do pastilhador, e, por fim, [6] Amostra preparada para ser encaminhada ao infravermelho.

Figura 14 – Etapas para preparação da pastilha de KBr



Fonte: Da autora (2017).

Subsequente à fabricação da pastilha, os espectros foram adquiridos no espectrofotômetro por Infravermelho Médio (MIR). Foi utilizado o intervalo entre 1900 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

Para a aquisição dos espectros no MIR foi realizado primeiramente a leitura do branco (*background*). Após este procedimento, fechou-se a tampa do equipamento de FTIR para então realizar a aquisição dos espectros conforme já especificado. Os espectros de cada amostra foram adquiridos em triplicata. Após o desenvolvimento dos espectros foi realizada a modelagem dos dados através de análise multivariada.

3.4 Análise multivariada dos dados

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada com o *software* Chemostat®. Os dados dos espectros de FTIR obtidos foram previamente suavizados pelo método de *Savitsky-Golay*, (com ordem derivativa: 0; ordem

polinomial: 1 e 5 por número de pontos por janela), normalizados na faixa entre 0 e 1, aplicada *mean center* e primeira derivada com janela de 5 pontos antes de serem submetidos à PCA.

Para análise das amostras em mufla, a PCA foi realizada utilizando-se um total de 54 amostras (2 replicatas por temperatura avaliada, por espécie analisada), que serviram como conjunto de calibração. O modelo foi validado pelo método de validação cruzada. A modelagem SIMCA (modelagem independente e flexível por analogia de classe) foi realizada com o *software* The Unscrambler X (CAMO AS), com base nos modelos de PCA criados para cada classe de amostras observadas no conjunto de calibração. Nas amostras carbonizadas em mufla, foram desenvolvidos modelos e validados pelo método de validação cruzada, e aplicou-se a modelagem SIMCA para prever as temperaturas de carbonização de 27 amostras (1 amostra por temperatura avaliada, por espécie analisada) que serviram como conjunto de predição.

3.5 Análises estatísticas

Os dados de perda de massa para o processo de carbonização em mufla foram submetidos à análise de variância de um fator (*one-way* ANOVA) utilizando o *software* Bioestat 5.3 e, quando estabelecidas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si por meio do teste de *Tukey* para os níveis de significância de 1% ($p < 0,01$) e 5% ($p < 0,05$).

Os dados de perda de massa para o processo de carbonização por TG foram submetidos à análise de variância de um fator (*one-way* ANOVA) utilizando o *software* Prisma e, quando estabelecidas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si por meio do teste de *Tukey* para os níveis de significância de 5% ($p < 0,05$).

3.5.1 Análise do teor de carbono

Para análise do teor de carbono (%C) foram analisadas as amostras do CVM do Belvedere e do Faxinal, assim como as amostras *in natura* e as amostras carbonizadas das espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* para os dois processos de queima, em mufla e por termogravimetria. As temperaturas de queima foram de 200°C a 600°C, variando-se a temperatura de 50°C em 50°C. Anteriormente a leitura, as amostras foram maceradas e colocadas em mufla durante 48 horas a 110°C. Subsequentemente, as amostras foram colocadas em cápsulas de estanho para os sólidos (IVA Analysentchnick®) e pesadas com micro balança Sartorius® (precisão de 0,001 mg, modelo CPA2P, Alemanha).

As análises foram realizadas em triplicada para cada temperatura de queima através do equipamento Flash Elemental Analyzer (EA 1112, Thermo Scientific®) conectado a espectrômetro de massa MAT 253 (Thermo Scientific®).

As mesmas foram analisadas no Instituto de Geociências (Goethe University Frankfurt/Alemanha).

3.5.2 Análise dos dados

Após execução das etapas propostas na Figura 10 (Fluxograma), foram realizadas as análises dos dados para a avaliação dos resultados obtidos, detectando as semelhanças (homogeneidades) e diferenças (heterogeneidades) entre as temperaturas propostas de carbonização para as três espécies avaliadas, e assim, relacionando-as com as amostras de carvão vegetal.

Por fim, o estudo desenvolvido propõe o estabelecimento de metodologia de análise de Carvão Vegetal Macroscópico através de caracterização físico-química de lenhos carbonizados artificialmente sob condições ambientais controladas e de diferentes temperaturas. Assim dentro desta perspectiva de análise, foi possível

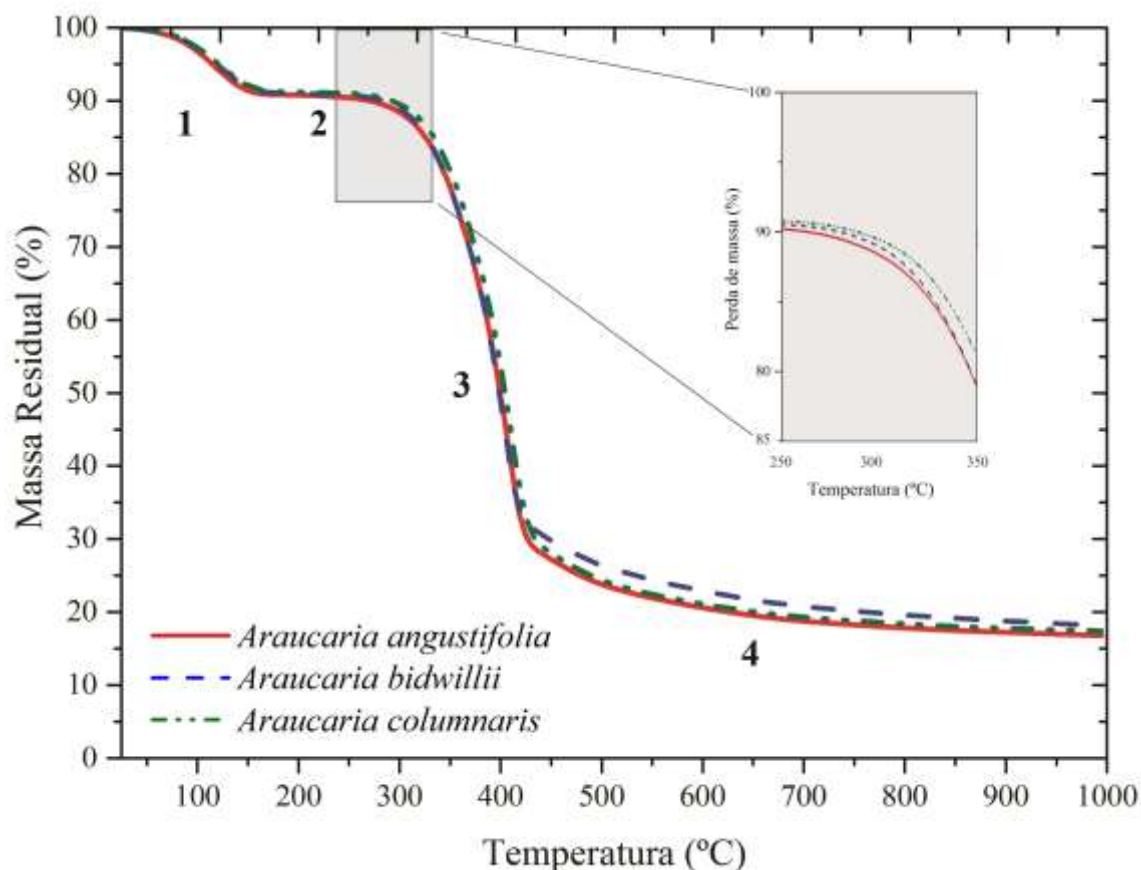
inferir sobre condições (paleo)ambientais com base na caracterização físico-química dos lenhos carbonizados artificialmente associando as técnicas avaliadas.

4 ANÁLISES DOS DADOS

4.1 Caracterização dos lenhos *in natura* por termogravimetria

A exposição à temperatura elevada pode alterar, algumas vezes, a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais analisados. Portanto, a curva de degradação térmica mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). As medidas termogravimétricas médias para as três espécies avaliadas estão apresentadas na Figura 15.

Figura 15 – Medidas termogravimétricas das espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* com razão de aquecimento de $25^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e faixa de temperatura de aquecimento de 25°C a 995°C (curvas TG) com regiões 1,2 (detalhe em zoom), 3 e 4 destacados



Fonte: Da autora (2017).

Observa-se que para as três espécies, a termodegradação dos lenhos ocorre em eventos térmicos definidos e padrões de queima semelhantes (regiões 1, 2, 3 e 4 da FIGURA 15). Ainda, em destaque na mesma figura, evidenciam-se as variações de perda de massa entre as medidas termogravimétricas para as espécies avaliadas.

Verifica-se que ocorre perda de massa no intervalo de 25°C , temperatura ambiente, até 150°C . A média da perda de massa das três espécies na faixa de temperatura de 25°C até 150°C foi de 8,58%, 8,17%, e 7,93% para as espécies *A. angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*, respectivamente, não havendo diferenças significativas entre elas. O intervalo de temperatura de 200°C

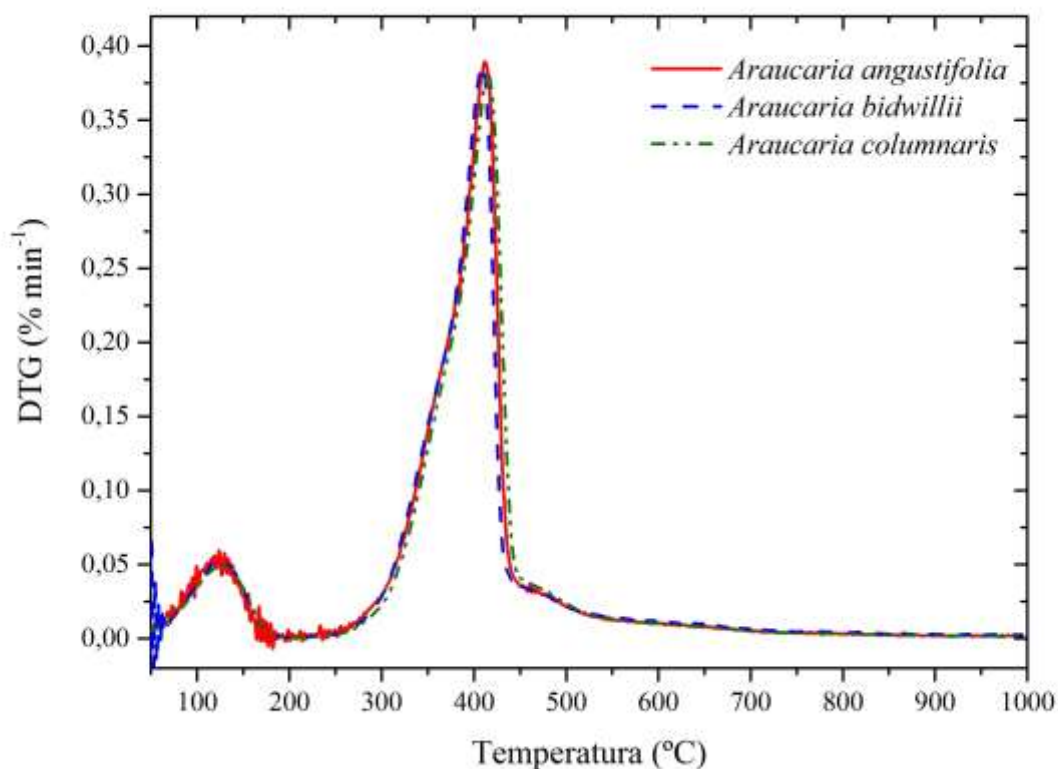
até 300°C (FIGURA 15, região 2) apresenta uma região de estabilidade térmica no perfil termogravimétrico das três espécies.

A maior perda de massa se deu no intervalo de 300°C até 450°C (FIGURA 15, região 3). As médias das perdas de massa foram 61,22%, 59,26%, e 61,52% para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*, respectivamente. Observou-se que entre as espécies *Araucaria angustifolia* e *Araucaria bidwillii* e *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* houve diferenças significativas com $p < 0,05$ e $p < 0,01$, respectivamente.

No intervalo de 450°C até 995°C (FIGURA 15, região 4) as perdas de massa média foram 10,42% para *Araucaria angustifolia*, 11,64% para *Araucaria bidwillii* e 10,59%, para *Araucaria columnaris*. Novamente, observou-se que apenas entre as espécies *Araucaria angustifolia* e *Araucaria bidwillii* e *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* houveram diferenças significativas com $p < 0,01$ para ambos os casos. Após a obtenção da temperatura máxima de 995°C, a massa residual, em termos percentuais, para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* foram de 16,80%, 18,15% e 17,45%, respectivamente, havendo diferença significativa apenas entre as espécies *Araucaria angustifolia* e *Araucaria bidwillii* ($p < 0,05$).

As curvas do DTG correspondentes ao intervalo de maior perda de massa da Figura 15 estão apresentadas na Figura 16.

Figura 16 – Curvas DTG para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* para a faixa de temperatura de aquecimento de 25°C a 995°C



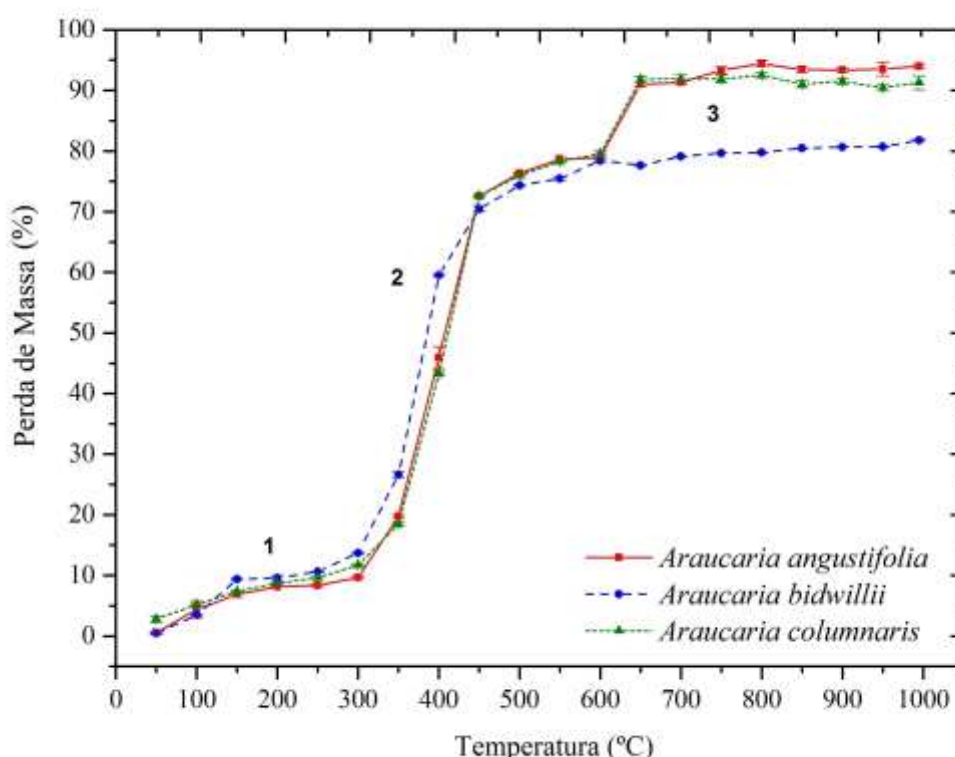
Fonte: Da autora (2017).

As curvas DTG das medidas termogravimétricas das espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* praticamente se superpõem, não havendo, portanto, diferenças significativas entre as amostras testadas. Evidencia-se que modificações químicas ocorrem nos lenhos com o aumento da temperatura.

Gomes, Oliveira, Gomes e Almeida (1982) citam que os lenhos quando submetidos à ação do calor, em temperaturas elevadas sofrem um processo de transformação, no qual, todos os seus componentes são exaustivamente modificados.

A Figura 17 apresenta os resultados em termos de perda de massa (%) das amostras avaliadas por TGA para a faixa de temperatura de 50°C a 995°C para as três espécies avaliadas.

Figura 17 – Perda de massa das amostras submetidas ao processo de queima em TGA para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* na faixa de temperatura de 50°C a 995°C com regiões 1, 2 e 3 destacadas



Fonte: Da autora (2017).

Observa-se que para as três espécies avaliadas por TGA, a termodegradação dos lenhos ocorre em eventos térmicos semelhantes (FIGURA 17, região 1 e 2) até atingir a temperatura de 600°C. A partir de 600°C (FIGURA 17, região 3) ocorre uma estabilidade térmica para a espécie da *Araucaria bidwillii*, no entanto, as espécies *Araucaria angustifolia* e *Araucaria columnaris* a estabilidade térmica ocorre somente a partir de 650°C.

Durante o processo de termodegradação a 995°C, as três espécies apresentaram médias de perda de massa de 93,98%, 81,80%, e 91,28% para *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*, respectivamente, sendo que houveram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0,05$) entre elas.

Verifica-se que ocorre perda de massa no intervalo de 25°C, temperatura ambiente, até 300°C (FIGURA 17, região 1). A média da perda de massa das três espécies na faixa de temperatura de 25°C até 300°C foi de 9,10%, 13,26%, e 8,91% para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*, respectivamente, não havendo diferenças significativas entre elas.

No intervalo inicial, de 300°C a 600°C (FIGURA 17, região 2), os lenhos apresentaram a maior perda de massa. Os resultados médios para as perdas de massa foram 69,24% para *Araucaria angustifolia*, 64,71% para *Araucaria bidwillii* e 67,87% para *Araucaria columnaris*, não havendo diferenças significativas entre elas.

Já no intervalo de 600°C até 995°C (FIGURA 17, região 3) os resultados médios de perda de massa foram 15,08% para *Araucaria angustifolia*, 3,37% para *Araucaria bidwillii* e 11,72 %, para *Araucaria columnaris*. Após as espécies serem submetidas ao valor máximo de degradação térmica, 995°C, a massa residual respectivamente para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* foram de 6,02 %, 18,20 %, e 8,72 %.

Pinheiro, Figueiredo e Sèye (2005) salientam que às variabilidades das características (tamanho e a forma do lenho, umidade e a taxa de aquecimento) que ocorrem no processo de carbonização do carvão são fatores que influenciam no processo de formação do mesmo. Ainda Alzate, Tomazello Filho e Piedade (2005), Trevisan *et al.* (2007; 2012) salientam que fatores externos, tais como genótipo, clima, localização geográfica e tratamentos culturais interferem nas variações de massa específica.

Peres *et al.* (2012) salientam que as variações da massa específica dependem das mudanças na proporção dos vasos e das espessuras das paredes celulares das fibras ou traqueídeos. No entanto, podem ocorrer variações de massa entre as espécies e dentro a mesma espécie em função da diferença de idade entre os indivíduos (WIEMANN; WILLIAMSON, 2002; BAKER *et al.*, 2004).

Na fase inicial de aquecimento, entre 20°C e 110°C, o lenho absorve calor e libera vapor d'água. A 270°C, o lenho começa a degradar e, ainda existem resquícios remanescentes de água que continuam sendo liberados juntamente com compostos, tais como: monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido acético e metanol (BEAUMONT, 1985).

Na fase de aquecimento do lenho (faixa de 270°C a 290°C), inicia-se o processo exotérmico, e de 290°C a 400°C, o lenho continua se degradando, liberando gases combustíveis e vapores condensáveis. A 400°C a transformação dos lenhos é praticamente completa (BEAUMONT, 1985).

No intervalo de 300°C a 450°C (FIGURA 15, região 3 e FIGURA 17, região 2), acontece a maior perda de massa durante o processo de termodegradação dos lenhos. Segundo Treusch *et al.* (2004), para o entendimento das alterações físico-químicas ocorridas nos lenhos após o processo de carbonização devem ser considerados os seus três principais constituintes: celulose, hemicelulose e lignina. A combinação de celulose (40-45%) e as hemiceluloses (15-25%), conhecida como holocelulose, geralmente representa 65-70 % da massa seca dos lenhos (ROWELL *et al.*, 2005).

Bourgois e Guyonnet (1988) citam que as hemiceluloses são termicamente menos estáveis se comparadas aos demais componentes dos lenhos, devido à sua estrutura e a sua decomposição térmica pode variar para taxas máximas de perda de massa entre 243°C e 332°C (WERNER; POMMER; BROSTRÖM, 2014)

Análises desenvolvidas por Barneto, Hernández e Berenguer (2011) em lenhos de eucalipto por processos de pirólise e por combustão objetivaram simular de forma aproximada os principais constituintes dos seus lenhos (hemicelulose, celuloses cristalinas e amorfas, lignina, dentre outros). O processo de degradação por pirólise demonstrou que a perda de massa ocorre em somente uma etapa, sendo basicamente a consequência das volatilizações de hemicelulose (*shoulder* 299°C) e celulose (pico a 363°C). Já em processos termodegradativos (em ambientes com presença de ar), as carbonizações dos lenhos de eucalipto apresentaram duas etapas de perda de massa. A primeira etapa é semelhante ao observado em condições de pirólise, mas ocorre a temperaturas mais baixas,

mostrando uma maior taxa de perda de massa. Neste caso, as degradações de hemicelulose e celulose ocorrem a 294°C e 328°C, respectivamente. O segundo pico, causado pela oxidação do carvão, ocorre próximo a 450°C.

Estudos desenvolvidos por Sebío-Puñal *et al.* (2012) utilizando termogravimetria em lenhos de *Castanea sativa* Mill. (angiosperma) e *Pinus pinaster* Aiton (gimnosperma) permitiram identificar características da holocelulose de ambas as espécies. As medidas termogravimétricas observadas apresentaram um comportamento térmico semelhante, com pico a 350°C e um *shoulder* a 280°C. Os autores concluíram que, como a holocelulose é composta de celulose e hemicelulose, o pico a 350°C poderia, então, ser facilmente atribuído à celulose, e o *shoulder* a 280°C para a holocelulose.

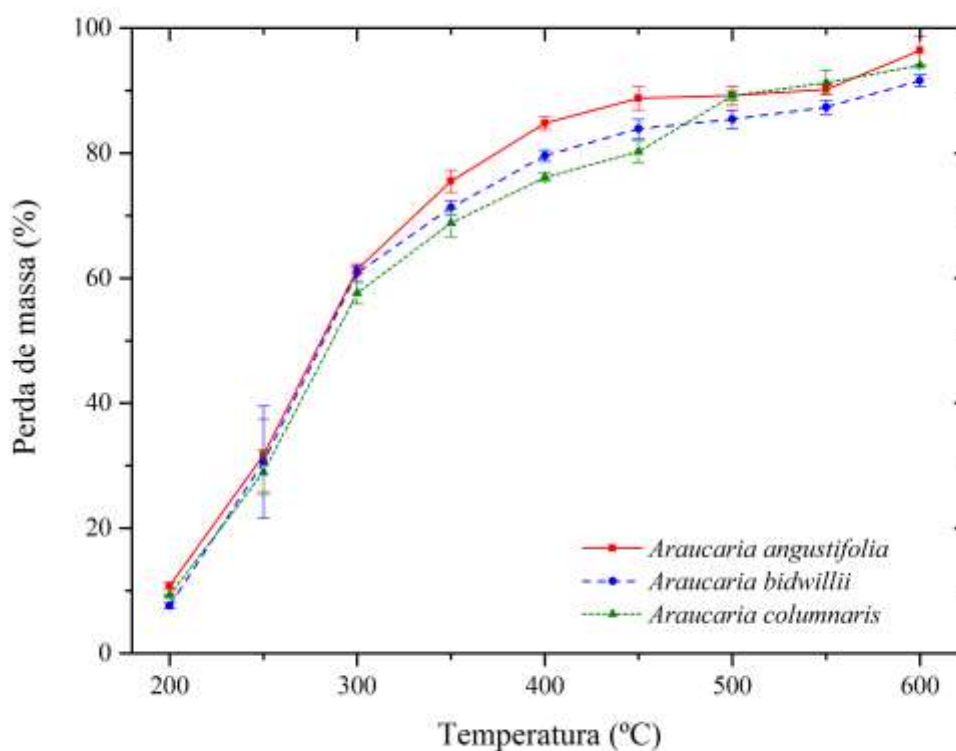
Estudos comparativos de análise do processo de carbonização de madeira e celulose de *Pinus*, além de Lignina Brauns, também foram realizados por Wiedman *et al.* (1988). Foi demonstrado que a madeira teve a decomposição de celulose (pico de 300°C) e de lignina (pico de 420°C). Além disso, enquanto a celulose purificada apresentou pequena quantidade de lignina (pico de 420°C) remanescente, a Lignina Brauns possuía algum percentual (7%) de hemicelulose (pico de 240°C). Esses resultados foram utilizados como base para a análise de alterações químicas observadas durante o processo de carbonização de madeira na formação de carvão vegetal. Segundo os autores, interpretou-se que, durante o processo de queima, a madeira sofre alterações em sua constituição, sendo que a celulose é facilmente degradada nas temperaturas entre 200°C e 340°C. Por outro lado, apesar de a degradação da lignina iniciar a temperaturas relativamente baixas (150°C), ela prossegue lentamente por um amplo gradiente de temperaturas, podendo se prolongar até os 900°C (NASSAR; MACKAY, 1983; YANG *et al.*, 2007; HAYKRI-ACMA; YAMAN; KUCUKBAYRAK, 2010).

A estabilidade da lignina e a baixa taxa de perda de massa a ela relacionada foi vinculada à sua aromaticidade e ao tamanho e arranjo na estrutura molecular. (WIEDMAN *et al.*, 1988; NASSAR; MACKAY, 1983). Estas características se opõem às da celulose e da hemicelulose, que possuem um arranjo estrutural mais simples e temperatura de degradação abaixo de 350°C (WIEDMAN *et al.*, 1988; NASSAR; MACKAY, 1983).

4.2 Carbonização dos lenhos *in natura* em mufla

A Figura 18 apresenta os resultados em termos de perda de massa (%) das amostras avaliadas em mufla para a faixa de temperatura de 200°C a 600°C para as três espécies avaliadas.

Figura 18 – Perda de massa das amostras submetidas ao processo de queima em mufla para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* na faixa de temperatura de 200°C a 600°C



Fonte: Da autora (2017).

Observa-se, na Figura 18, eventos térmicos similares e que apresentaram médias de perda de massa durante o processo de termodegradação a 600°C de 96,34%, 91,60% e 94,03% para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*, respectivamente, sendo que apenas a diferença entre as espécies *Araucaria angustifolia* e *Araucaria bidwillii* mostrou-se estatisticamente significativa ($p < 0,05$).

No intervalo inicial, de 200°C a 300°C, os lenhos apresentaram a maior perda de massa. Os resultados médios para as perdas de massa foram 50,57% para *Araucaria angustifolia*, 53,21% para *Araucaria bidwillii* e 48,35% para *Araucaria columnaris*.

No intervalo de 300°C até 450°C ocorre uma diminuição na perda de massa para as três espécies se comparado aos dois estágios anteriores, apresentando perdas de massa de 27,39%, 23,06% e 22,59%, respectivamente, para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*.

De forma análoga aos resultados apresentados na Figura 15, os lenhos secos *in natura* analisados não receberam tratamento térmico que antecederesse as análises físicas e químicas. Através da proposição da metodologia de carbonização dos lenhos *in natura* em mufla para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*, observou-se que a *Araucaria angustifolia* foi a que mais perdeu massa, sucedida da *Araucaria columnaris* e *Araucaria bidwillii*, sendo que a maior perda de massa se deu entre 250°C e 300°C.

Concomitantemente nessa faixa de temperatura houve a mudança de coloração dos lenhos carbonizados artificialmente de marrom escuro para preto (FIGURA 19).

Figura 19 – Mudança de coloração das amostras submetidas ao processo de queima em mufla para a espécie *Araucaria columnaris*, da amostra *in natura* e na faixa de temperatura de 200°C a 600°C



Fonte: Da autora (2017).

Observou-se que com o incremento de temperatura houve diminuição do formato das amostras e as mesmas tornaram mais frágeis e consequentemente,

mais quebradiças. Características como redução de massa, fragmentação e arredondamento dos materiais carbonizados são observados (ALUÉ, 2002; TERESO, 2007).

Rendeiro *et al.* (2008) citam que ao reduzir o teor de umidade das amostras, inicia-se o processo de decomposição da estrutura molecular dos lenhos. A umidade da biomassa provém da água, que faz parte da composição da estrutura macro do lenho e está ligada às paredes de celulose. A perda dessa água causa tensão na estrutura molecular e se manifesta macroscopicamente pela mudança da sua coloração para preto conforme observado na Figura 19.

Segundo o mesmo autor, em relação às variabilidades das características (tamanho e a forma do lenho, umidade e a razão de aquecimento) que ocorrem no processo de carbonização do carvão são fatores que influenciam no processo de formação do mesmo. Além de que o lenho, por ser um polímero natural, quando submetido ao fogo, sofre despolimerização e carbonização, alterando suas propriedades mecânicas conforme o nível de temperatura e tempo de exposição ao calor ao qual foi submetida (FIGUEROA; MORAES, 2009). Ainda Wiemann e Williamson (2002) e Baker *et al.* (2004) citam que as variações de massa entre as espécies e dentre a mesma espécie podem ocorrer em função da diferença de idade entre os indivíduos, fato este observado no detalhe apresentado na Figura 15.

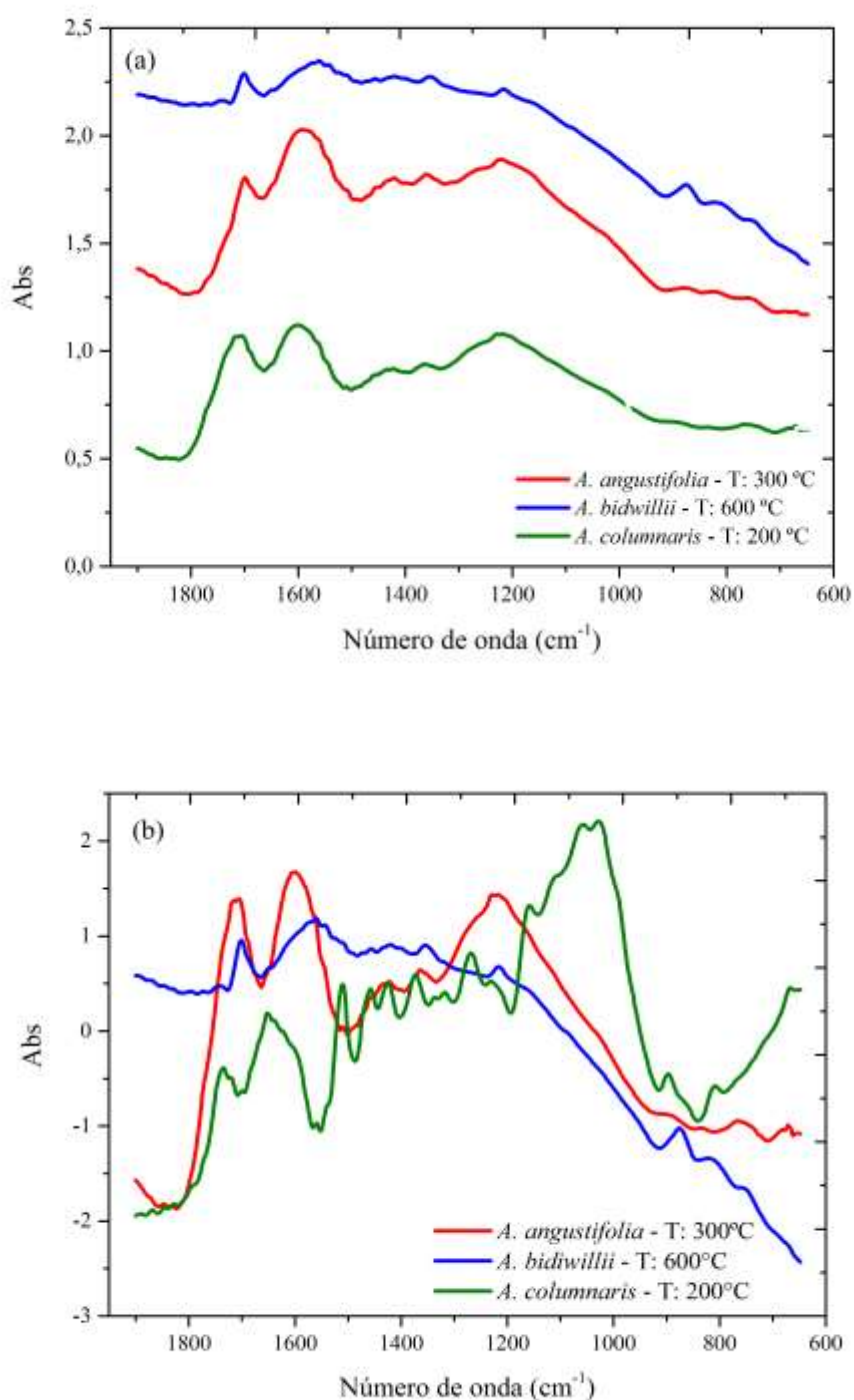
Ressalta-se que os dois processos térmicos, termodegradação em mufla e em termogravimetria, são distintos e não comparativos, uma vez que em mufla as amostras foram carbonizadas em uma atmosfera autogerada com próprios gases liberados na carbonização. Condição contrária das amostras carbonizadas por termogravimetria, onde as mesmas são cuidadosamente pesadas enquanto sofrem o processo de termodegradação em um ambiente isento de oxigênio, com controle de gás inerte e razão de aquecimento programada a fim de obter medidas térmicas para as três espécies avaliadas.

4.3 Representação dos grupos funcionais por FTIR

4.3.1 Conjunto representativo dos grupos funcionais carbonizados em mufla

Representando um conjunto de dados de 81 espectros, 3 espectros são exibidos nas Figuras 20a e 20b na região espectral de 1900 e 650 cm^{-1} . Considerou-se para a escolha dos mesmos, as temperaturas que exibiram alterações mais significativas nos espectros por faixa de temperatura e por espécie avaliada.

Figura 20 – Representação do conjunto espectral dos lenhos carbonizados artificialmente em mufla para as três espécies avaliadas na faixa espectral entre 650 a 1900 cm^{-1} (a) dados originais (b) após normalização da linha de base



Fonte: Da autora (2017).

A Figura 20a exibe três temperaturas distintas, 200°C, 300°C e 600°C, representando *Araucaria columnaris*, *Araucaria angustifolia* e *Araucaria bidwillii*, respectivamente. Ao avaliar individualmente os conjuntos dos espectros por espécie, após a normalização da linha base (FIGURA 20b), observa-se que as três espécies de Araucariaceae exibem uma semelhança espectral característica por faixa de temperatura. As bandas com maior intensidade estão localizadas a partir de 1800 cm^{-1} se estendendo até 1500 cm^{-1} , para temperaturas de carbonização acima de 300°C, faixa espectral atribuída aos grupos funcionais $\nu\text{C=O}$ e $\nu\text{C=C}$ (BARBOSA, 2007).

A representação dos lenhos carbonizados em 200°C pode ser observado nos espectros de *A. columnaris* na Figura 20a. Os picos representativos nesta faixa de temperatura são: 1738 cm^{-1} e 1651 cm^{-1} pertencentes ao grupo funcional $\nu\text{C=O}$, 1508 cm^{-1} atribuída a absorção de compostos aromáticos ($\nu\text{C=C}$), 1465 cm^{-1} relacionado a absorção δCH_2 , 1424 cm^{-1} e 1372 cm^{-1} atribuídos ao grupo vibracional δCH_3 , 1267 cm^{-1} , 1157 cm^{-1} , 1111 cm^{-1} , 1059 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} elencados ao grupo funcional $\nu\text{C-O}$ e, 897 cm^{-1} , 810 cm^{-1} e 673 cm^{-1} atribuídos ao grupo $\gamma\text{C-H}$ (BARBOSA, 2007).

Os picos representativos em 300°C para os lenhos carbonizados da espécie *Araucaria angustifolia* são: 1717 cm^{-1} e 1705 cm^{-1} pertencentes ao grupo funcional $\nu\text{C=O}$, 1601 cm^{-1} e 1508 cm^{-1} atribuídas as absorções dos compostos aromáticos ($\nu\text{C=C}$), 1424 cm^{-1} e 1366 cm^{-1} atribuídos ao grupo vibracional δCH_3 , 1229 cm^{-1} elencado ao grupo funcional $\nu\text{C-O}$ e, 837 cm^{-1} , 772 cm^{-1} e 673 cm^{-1} atribuídos ao grupo $\gamma\text{C-H}$ (BARBOSA, 2007).

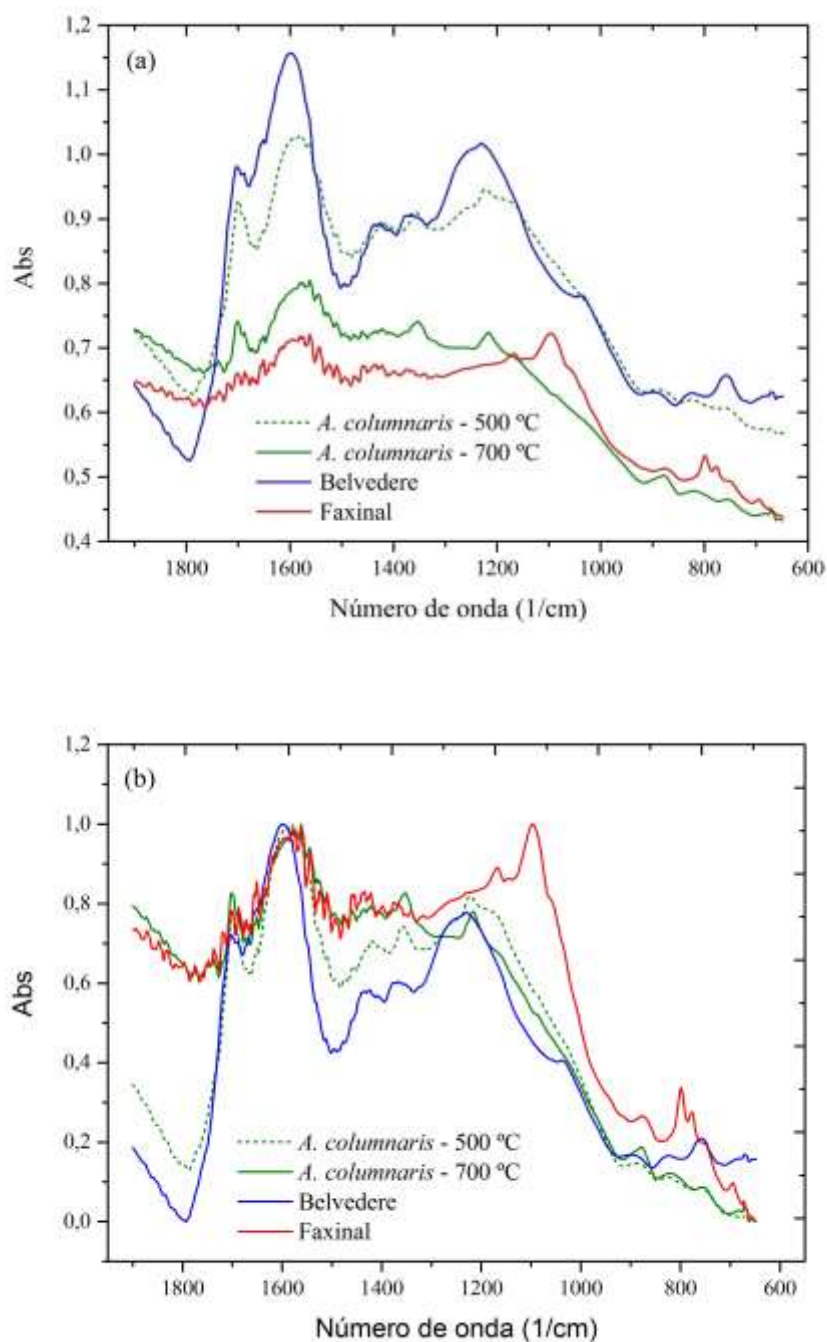
As características espectrais das amostras 200°C e 300°C distinguem-se das amostras carbonizadas artificialmente em 600°C. Os picos representativos dos lenhos carbonizados artificialmente de *Araucaria bidwillii* são: 1700 cm^{-1} pertencente ao grupo funcional $\nu\text{C=O}$, 1560 cm^{-1} e 1541 cm^{-1} atribuídos ao grupo funcional $\nu\text{C=C}$, 1424 cm^{-1} relacionado ao grupo funcional δCH_3 , 1350 cm^{-1} elencado ao grupo S=O , 1220 cm^{-1} elencado ao grupo funcional $\nu\text{C-O}$ e, 876 cm^{-1} , 822 cm^{-1} , 810 cm^{-1} e 752 cm^{-1} atribuídos ao grupo funcional $\gamma\text{C-H}$. O detalhamento dos principais picos presentes nos espectros na Figura 19b está apresentado no Apêndice A.

Ainda, a fim de obter maiores informações, a análise multivariada foi utilizada considerando a quantidade de informações espectrais entre 1900 a 650 cm^{-1} .

4.3.2 Conjunto representativo dos grupos funcionais carbonizados por TGA

Representando um conjunto de dados de 192 espectros, 4 espectros são exibidos na Figura 21a e b na região espectral de 1900 e 650 cm^{-1} . Considerou-se para a escolha dos mesmos, as temperaturas que exibiram alterações mais significativas nos espectros por faixa de temperatura, além das amostras de CVM do Belvedere e do Faxinal.

Figura 21 – Representação do conjunto espectral dos lenhos carbonizados artificialmente nas temperaturas de 500°C e 700°C para a espécie *Araucaria columnaris* e das amostras de CVM do Belvedere e CVM do Faxinal por termogravimetria para a faixa espectral entre 1900 a 650 cm^{-1} (a) dados originais (b) após normalização da linha base.



Fonte: Da autora (2017).

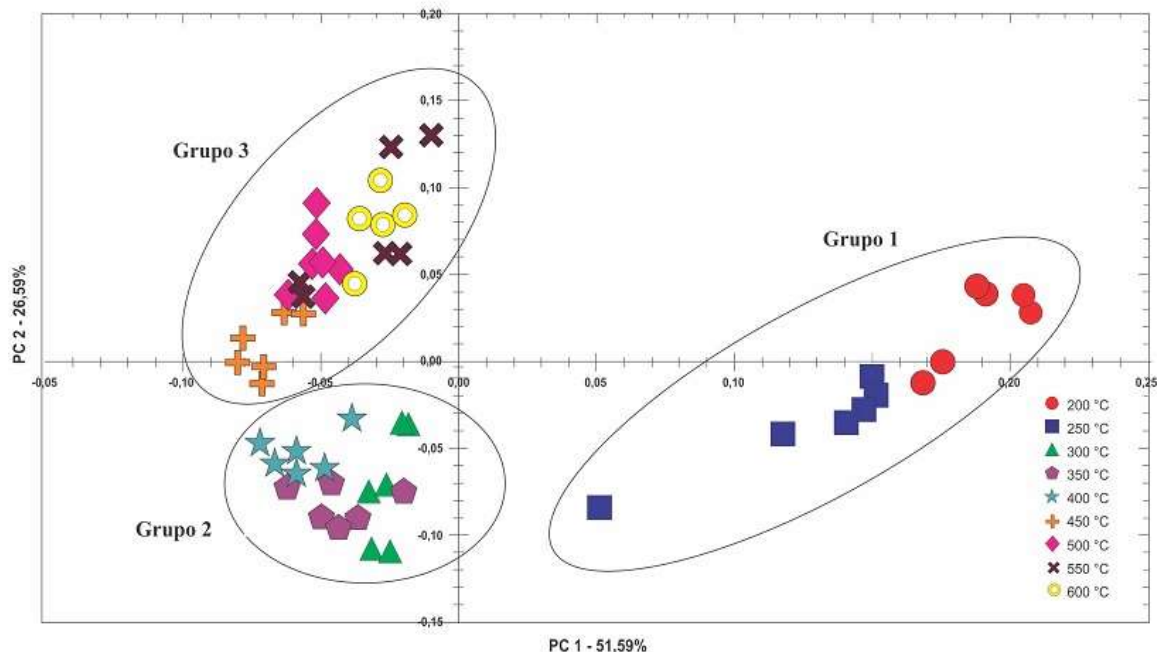
A Figura 21a exibe duas temperaturas distintas, 500°C e 700°C, representando *A. Columnaris* e as amostras espectrais do CVM do Belvedere e do Faxinal. Ao avaliar individualmente os conjuntos dos espectros por espécie, após a normalização da linha base (FIGURA 21b), observa-se as espécies que exibem uma semelhança espectral característica por faixa de temperatura. Os espectros adquiridos para as amostras carbonizadas em 500°C possuem sítio espectral com CVM do Belvedere. De maneira análoga, os espectros dos lenhos carbonizados em 700°C possuem semelhança espectral com as amostras espectrais do CVM do Faxinal. O detalhamento dos principais picos presentes nos espectros na Figura 21b está apresentado no Apêndice B.

Mesmo com uma ampla e completa discussão, não é possível caracterizar a natureza exata dos componentes dos lenhos avaliados utilizando apenas técnica de FTIR. A fim de obter maiores informações, a análise multivariada foi utilizada considerando a quantidade de informações espectrais entre 1900 a 650 cm^{-1} .

4.4 Caracterização por análise de componentes principais para termodegradação em mufla

A PCA foi usada no conjunto de calibração para focar a similaridade dos dados obtidos a partir das análises por FTIR. Considerando esta abordagem, os melhores resultados para a PCA foram obtidos após os espectros serem suavizados pelo método de *Savitsky-Golay*, normalizados, serem centrados na média e ser aplicada a primeira derivada. A PCA mostrou que com seis componentes principais é possível descrever 95,73% dos dados. Assim, o gráfico dos *scores* (FIGURA 22) contém a maior parte da variância explicada (78,18%) agrupando as amostras em três grupos principais, uma vez que dois pontos localizados próximos entre si devem conter informações espectrais semelhantes.

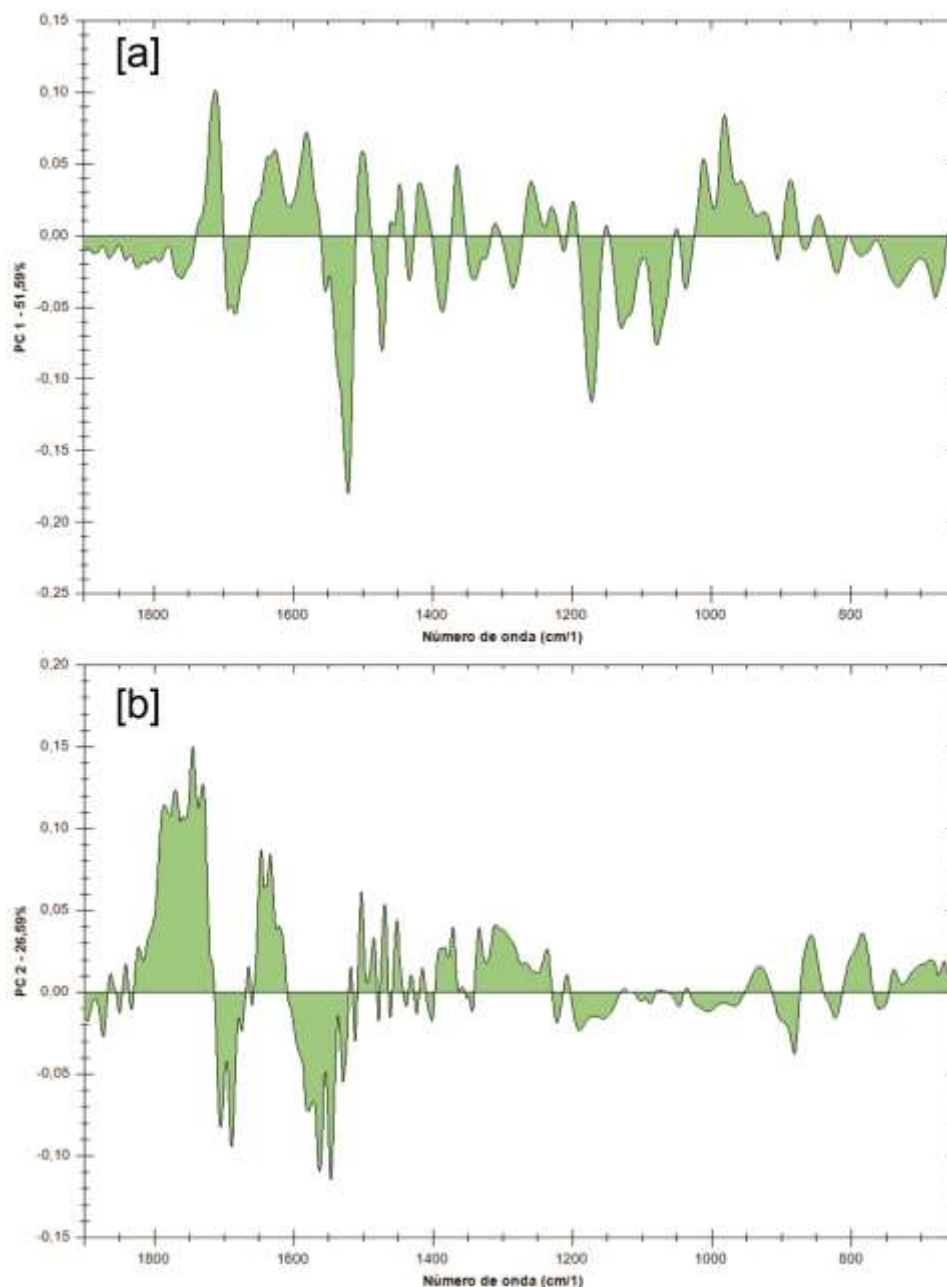
Figura 22 – Representação dos *clusters* formados por temperatura para PC1 versus PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em mufla para *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*



Fonte: Da autora (2017).

A análise do gráfico dos *scores* (FIGURA 22) mostra as amostras separadas em diferentes agrupamentos. A PC1 separa as amostras com temperaturas de carbonização abaixo de 250°C (grupo 1) em valores positivos ao longo do vetor, das amostras cuja carbonização foi realizada acima de 300°C, que possuem valores negativos ao longo desta PC. Essa separação se dá principalmente devido às variações na altura dos sinais de log (1/R) situados próximos a 1713 cm⁻¹, 1522 cm⁻¹, 1171 cm⁻¹ e 982 cm⁻¹. Isto se torna mais evidente ao se analisar o gráfico dos *loadings* referentes à PC1 (FIGURA 23). Os maiores valores absolutos de log (1/R) para os *loadings* da PC1 localizam-se nas regiões espectrais próximas a 1710 cm⁻¹, 1520 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹ e 980 cm⁻¹. O distanciamento entre as amostras carbonizadas a 250°C pode estar atrelada ao maior desvio observado para os valores de perda de massa apresentados na Figura 18.

Figura 23 – *Loadings* da componente principal 1 [a] e da componente principal 2 [b] para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em mufla para as três espécies de Araucariaceae avaliadas



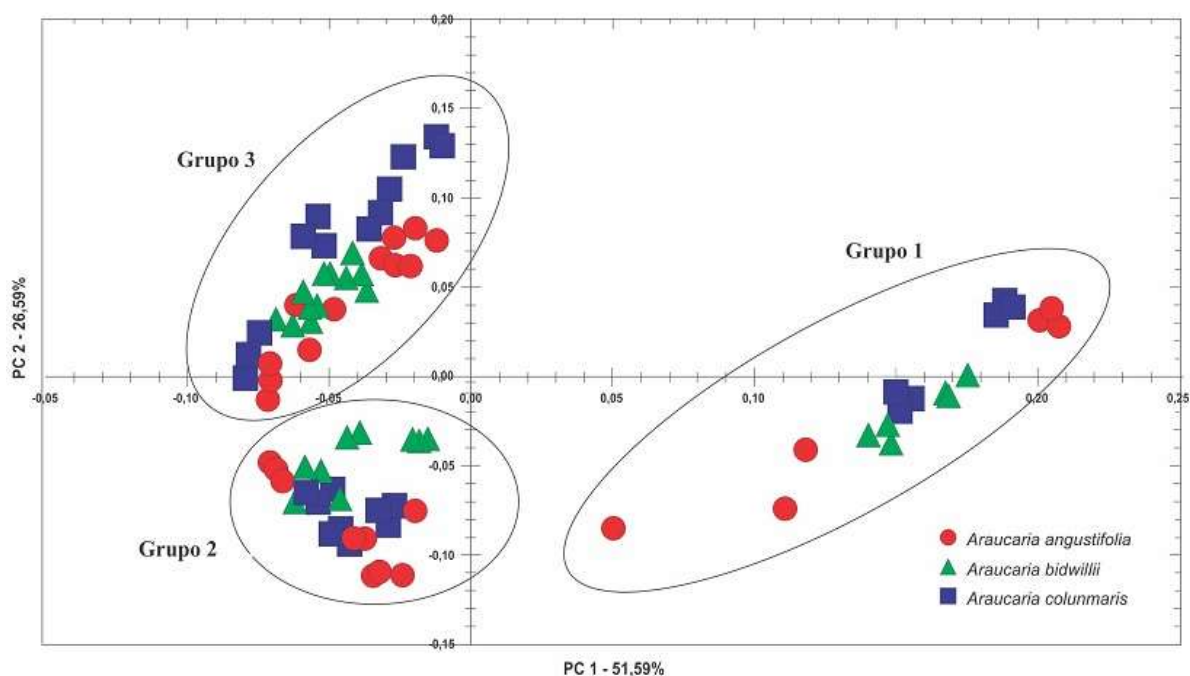
Fonte: Da autora (2017).

Já a PC2 (FIGURA 22) diferencia as amostras que apresentam valores negativos no vetor PC1 em dois sub-grupos, um consistindo em amostras com temperaturas de carbonização entre 300°C e 400°C (grupo 2), e outro em que as amostras foram carbonizadas em temperaturas acima de 500°C (grupo 3), em

valores negativos e positivos ao longo do vetor, respectivamente. Observando-se o gráfico dos *loadings* desta PC (FIGURA 5), percebe-se que essa distinção se faz em função das variações na altura dos sinais de log (1/R) situados nas regiões de 1730-1790 cm^{-1} e 1540-1570 cm^{-1} .

A maioria das amostras carbonizadas a 450°C apresentaram valores pequenos para o vetor PC2, de modo que se encontram próximos à origem. No entanto, elas foram adicionadas ao grupo 3, visto que a maioria destas amostras apresenta valores positivos para a PC2. Assim, verifica-se que com o aumento da temperatura há a formação de distintos agrupamentos: temperaturas de carbonização abaixo de 250°C (grupo 1), temperaturas de carbonização entre 300°C e 400°C (grupo 2) e temperaturas de carbonização acima de 450°C (grupo 3). Além disso, observa-se que o modelo multivariado não faz distinção entre as três espécies avaliadas (FIGURA 24).

Figura 24 – Representação dos scores para PC1 *versus* PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em mufla para *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*



Fonte: Da autora (2017).

Ao avaliar os resultados espectrais obtidos na análise por FTIR e, consequentemente, a formação dos grupos na Figura 22 e na Figura 24 por análise multivariada, observa-se que os lenhos carbonizados artificialmente para as três espécies apresentaram um comportamento similar ao 2º, 3º e 4º eventos térmicos apresentados nas medidas termogravimétricas (FIGURA 15), dos quais retratam mudanças físicas significativas concomitantemente com as mudanças químicas dos lenhos.

4.5 Caracterização por modelagem independente e flexível por analogia de classe (SIMCA)

Análises de componentes principais independentes foram realizadas para cada grupo no conjunto de calibração para construir os modelos de classe para os grupos 1 ($n = 12$), 2 ($n = 18$) e 3 ($n = 24$). Para todas as classes, 6 componentes principais foram escolhidas para uma variância total explicada de 98,7%, 96,2% e 97,1% para os modelos 1, 2 e 3, respectivamente.

As distâncias de 192,6 entre os modelos 1 e 2, de 367,1 entre os modelos 1 e 3 e de 43,6 entre os modelos 2 e 3 indicam uma separação muito boa, sendo 3 o limite para considerar duas classes significativamente separadas para fins de identificação.

O conjunto de predição foi utilizado para a validação externa. Este conjunto contém 27 amostras, contendo elementos de todas as espécies analisadas, em todas as temperaturas avaliadas. Como pode ser observado na Tabela 1, todos os modelos apresentaram 100% de classificação correta das respectivas classes modeladas, a um nível de significância de 10% para as 27 amostras do grupo de predição.

Tabela 1 – Resultados da modelagem SIMCA para o conjunto de predição a um nível de significância de 10%

Amostras	Grupo 1 (200-250°C)	Grupo 2 (300-400°C)	Grupo 3 (450-600°C)
<i>Araucaria biwillii</i> _200	*		
<i>Araucaria biwillii</i> _250	*		
<i>Araucaria biwillii</i> _300		*	
<i>Araucaria biwillii</i> _350		*	
<i>Araucaria biwillii</i> _400		*	
<i>Araucaria biwillii</i> _450			*
<i>Araucaria biwillii</i> _500			*
<i>Araucaria biwillii</i> _550			*
<i>Araucaria biwillii</i> _600			*
<i>Araucaria angustifolia</i> _200	*		
<i>Araucaria angustifolia</i> _250	*		
<i>Araucaria angustifolia</i> _300		*	
<i>Araucaria angustifolia</i> _350		*	
<i>Araucaria angustifolia</i> _400		*	
<i>Araucaria angustifolia</i> _450			*
<i>Araucaria angustifolia</i> _500			*
<i>Araucaria angustifolia</i> _550			*
<i>Araucaria angustifolia</i> _600			*
<i>Araucaria columnaris</i> _200	*		
<i>Araucaria columnaris</i> _250	*		
<i>Araucaria columnaris</i> _300		*	
<i>Araucaria columnaris</i> _350		*	
<i>Araucaria columnaris</i> _400		*	
<i>Araucaria columnaris</i> _450			*
<i>Araucaria columnaris</i> _500			*
<i>Araucaria columnaris</i> _550			*
<i>Araucaria columnaris</i> _600			*

Fonte: Da autora (2017).

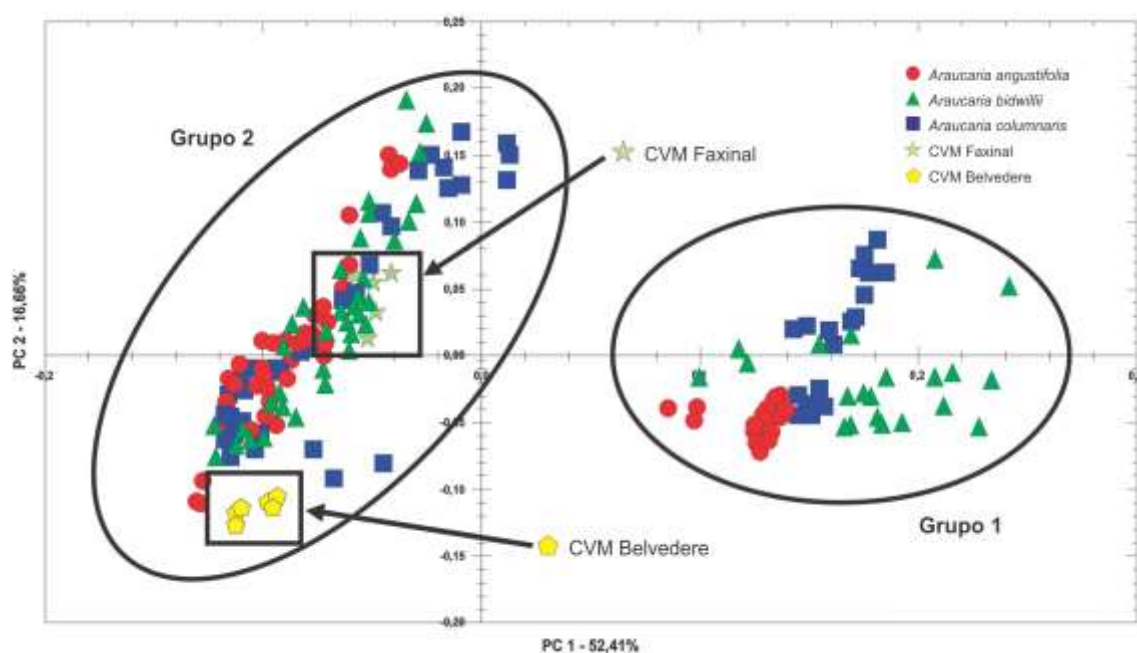
Assim, a modelagem SIMCA criada a partir dos diferentes grupos separados pela PCA mostrou que pode vir a ser usada para prever a temperatura de queima aproximada de diferentes lenhos, independentemente de sua classe/espécie.

4.6 Caracterização por análise de componentes principais para termodegradação por termogravimetria

A PCA foi usada para focar a similaridade dos dados obtidos a partir das análises por FTIR. A PCA mostrou que com seis componentes principais é possível descrever 90,09% dos dados. Assim, o gráfico dos scores (FIGURA 25) contém a

maior parte da variância explicada (52,41%) agrupando as amostras em dois grupos principais.

Figura 25 – Representação dos scores para PC1 versus PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente por TGA para *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* e para as amostras de CVM do Belvedere e CVM do Faxinal em destaque

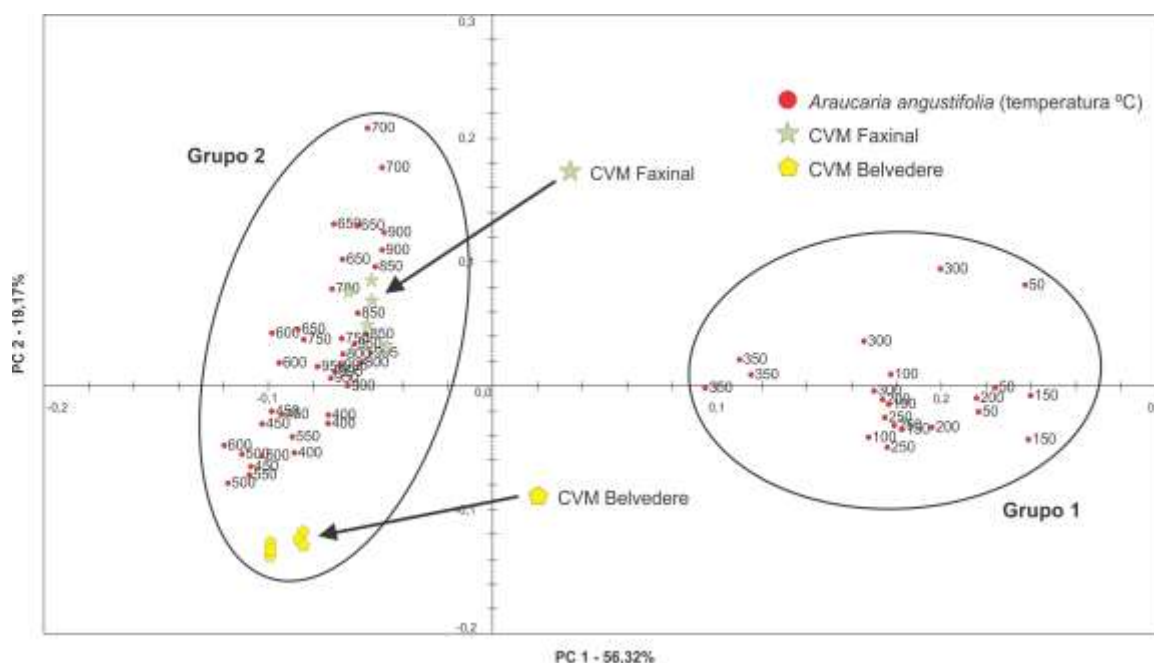


Fonte: Da autora (2017).

A análise do gráfico dos scores (FIGURA 25) mostra as amostras separadas em diferentes agrupamentos. A PC1 separa as amostras com temperaturas de carbonização abaixo de 350°C (grupo 1) em valores positivos ao longo do vetor, das amostras cuja carbonização foi realizada acima de 400°C (grupo 2), que possuem valores negativos ao longo desta PC. As amostras do CVM do Belvedere e CVM do Faxinal estão localizadas no conjunto de amostras carbonizadas acima de 350°C (grupo 2).

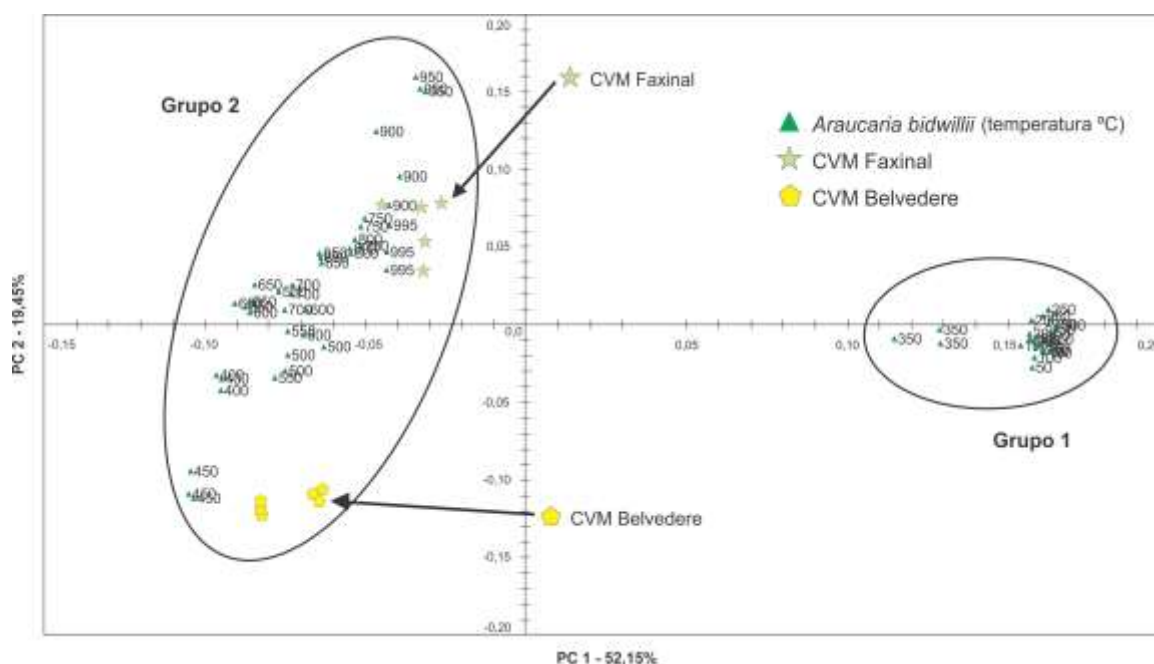
Ao avaliar individualmente as amostras de *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* e com as amostras de CVM do Belvedere e CVM do Faxinal, observa-se a formação de dois grupos principais apresentados nas Figuras 26, 27 e 28. Os gráficos dos scores contêm a maior parte da variância explicada nas Figuras 26, 27 e 28 com, respectivamente, 56,32%, 52,15%, 50,60%.

Figura 26 – Representação dos scores para PC1 *versus* PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente por TGA para *Araucaria angustifolia* e para as amostras de CVM do Belvedere e do Faxinal em destaque



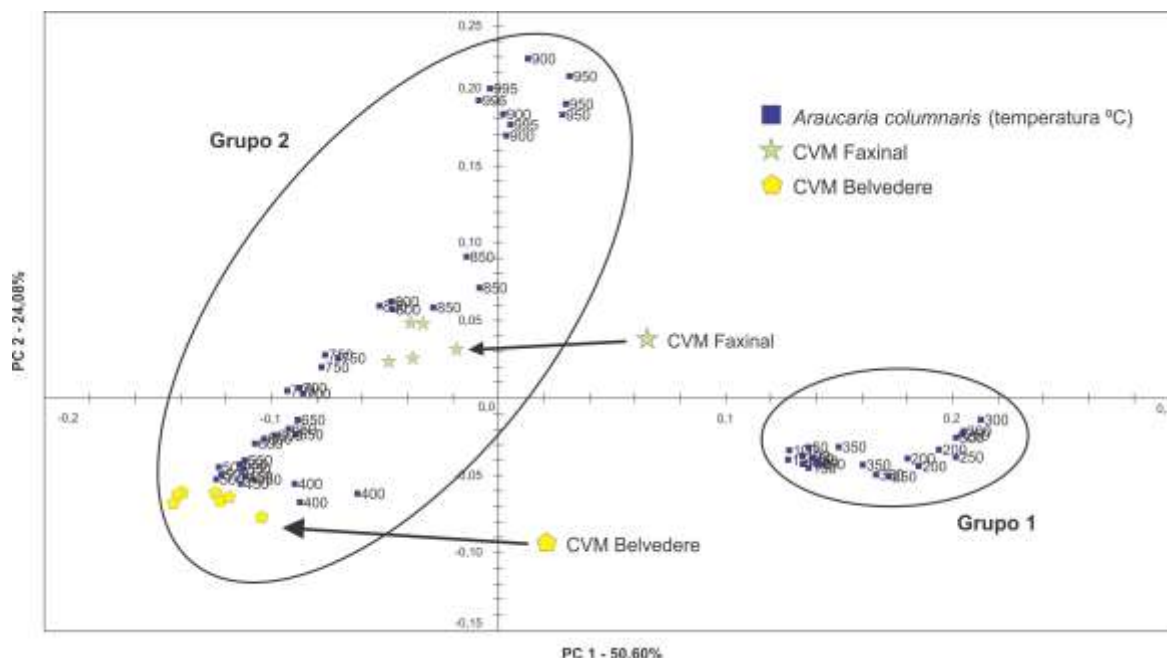
Fonte: Da autora (2017).

Figura 27 – Representação dos scores para PC1 *versus* PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente por TGA para *Araucaria bidwillii* e para as amostras de CVM do Belvedere e do Faxinal em destaque



Fonte: Da autora (2017).

Figura 28 – Representação dos scores para PC1 versus PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente por TGA para *Araucaria columnaris* e para as amostras de CVM do Belvedere e do Faxinal em destaque



Fonte: Da autora (2017).

As análises dos gráficos dos scores para as Figuras 26, 27 e 28 mostram as amostras separadas em diferentes agrupamentos. A PC1 separa as amostras com temperaturas de carbonização abaixo de 350°C (grupo 1) em valores positivos ao longo do vetor, das amostras cuja carbonização foi realizada acima de 400°C (grupo 2), que possuem valores negativos ao longo desta PC. As amostras do CVM do Belvedere e CVM do Faxinal estão localizadas no conjunto de amostras carbonizadas acima de 350°C (grupo 2).

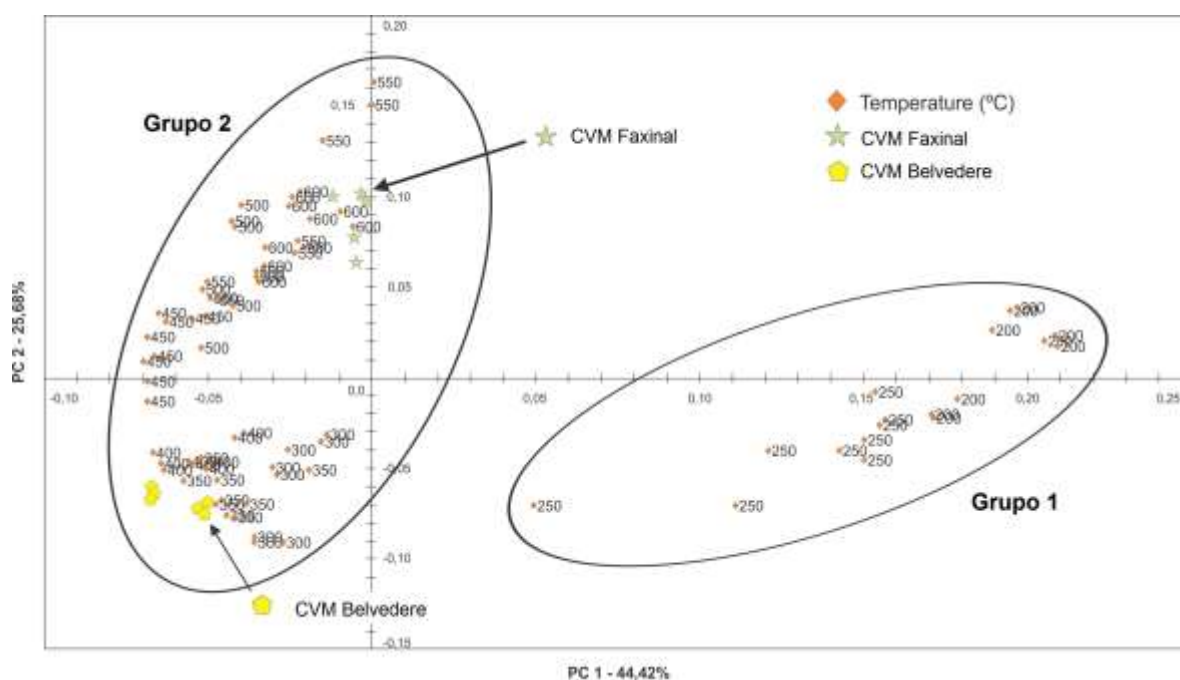
Ainda se evidencia pela formação dos *clusters* (FIGURAS 26, 27 e 28) a proximidade das amostras do CVM do Belvedere com as temperaturas mais baixas de carbonização (400°C a 550°C). Já as amostras do CVM do Faxinal apresentam uma proximidade com as temperaturas mais altas de carbonização (entre de 650°C a 995°C).

A formação observada nas análises de componentes principais (PCs) das Figuras 25, 26, 27 e 28 vem ao encontro com o que foi observado nas Figuras 15 e

17, das quais retratam mudanças físicas significativas concomitantemente com as mudanças químicas dos lenhos.

Ao avaliar os resultados da termodegradação de lenhos carbonizados em mufla (FIGURA 29), com presença restrita de oxigênio, utilizando amostras dos mesmos fragmentos de lenhos deste estudo (FIGURA 18), observou-se que as amostras do CVM do Belvedere e CVM do Faxinal encontram-se no agrupamento de lenhos carbonizados acima de 300°C. Assim, o gráfico dos scores (FIGURA 29) contém a maior parte da variância explicada (44,42%) agrupando as amostras em dois grupos principais.

Figura 29 – Representação dos scores para PC1 versus PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em mufla para *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* e para as amostras do CVM do Faxinal e do Belvedere em destaque



Fonte: Da autora (2017).

Ainda na Figura 29 observa-se que as amostras do CVM do Belvedere tendem a aproximar-se para os níveis mais baixos de temperatura (350°C e 400°C). Já as amostras do CVM do Faxinal tendem a aproximar-se para níveis mais altos de temperatura (550°C a 600°C).

Braadbart e Poole (2008) salientam que as diferenças na morfologia dos lenhos podem influenciar as mudanças físicas e químicas. Scott e Glasspool (2006) afirmam que existe uma relação entre os incêndios naturais e os fatores (paleo)ambientais e que a avaliação desses podem representar importantes ferramentas de interpretação de diferentes períodos da história do planeta.

Scott e Glasspool (2007) citam que o carvão vegetal é gerado por meio de pirólise (aquecimento na ausência de ar) na escassez de oxigênio, não sendo, portanto, um produto de oxidação. Como já descrito anteriormente e representado na Figura 3 (Representação da “janela de fogo”), para que ocorra a combustão de materiais, é imprescindível a ação de três elementos básicos: concentração suficiente de oxigênio atmosférico (comburente), ocorrência de fontes de ignição (energia) e disponibilidade de material combustível (SCOTT, 2010).

A ignição do fogo sobre a vegetação está diretamente relacionada aos níveis de oxigênio atmosférico (WATSON; LOVELOCK; MARGULIS, 1978) e, segundo Bowman *et al.* (2009) e Scott e Glasspool (2006), a queima só ocorre quando a concentração de oxigênio for maior que 13%.

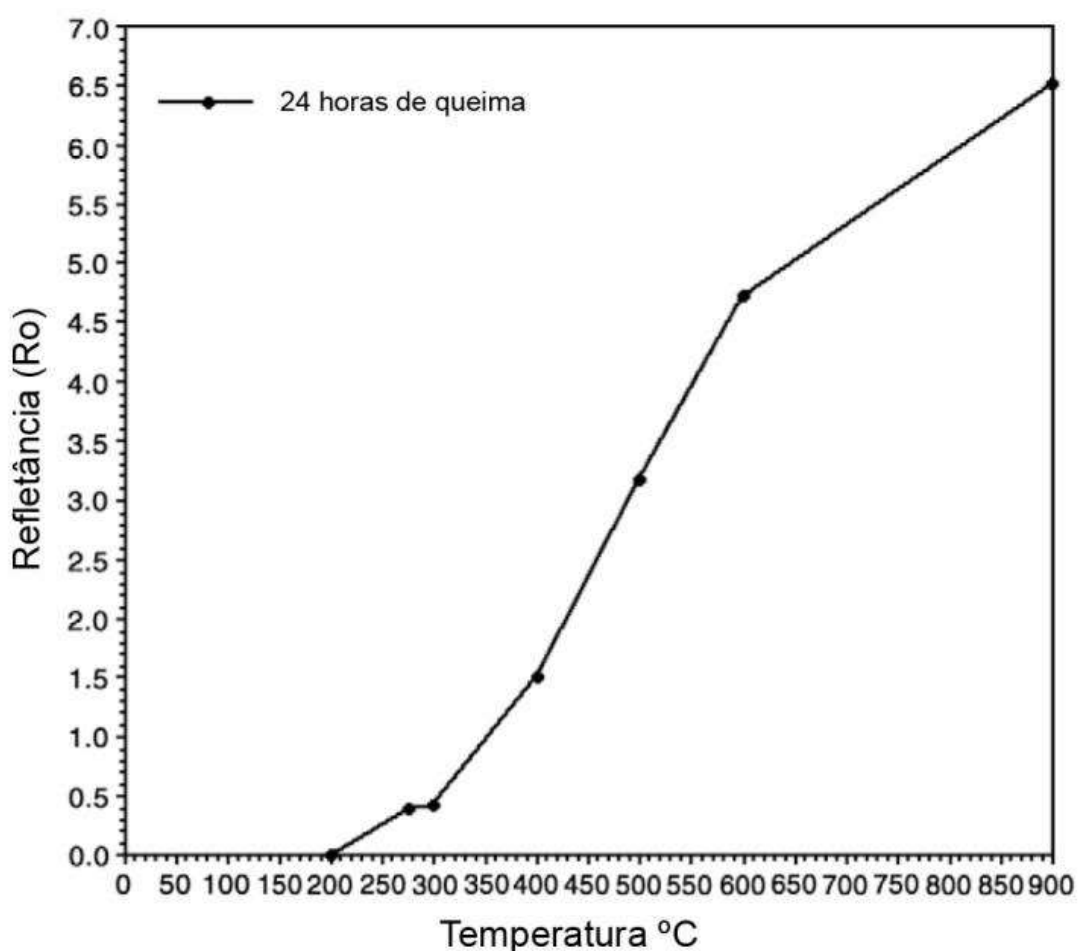
A aceitação pela comunidade científica, afinidade e equivalência entre inertinita e carvão vegetal tem levado a interpretações de caráter ambiental e climático muito importantes.

Os resultados de Diessel (2010) sobre análise da distribuição de macerais de carvões gerados no intervalo de quase 70 milhões de anos desde o Pensilvaniano ao final do Permiano evidencia padrão universal de aumento e diminuição das percentagens de inertinita. Esse padrão, observado nos carvões paleozoicos em diferentes continentes sugere que a formação de inertinita, como consequência de preventos de incêndio, respondeu a influências globais, muito além do que apenas como resposta a influências ambientais locais e de suas floras específicas, destacando-se a elevação da concentração de oxigênio atmosférico (pO_2) entre as variáveis analisadas.

Baseado nestas informações, Hudspith *et al.* (2012) cita que a quantidade de inertinita no carvão pode ser utilizada para interpretar a história de paleoincêndios em escala local. Estudos realizados por McParland *et al.* (2009) relacionaram uma

correlação positiva entre o valor de refletância da parede celular (inertinita) e a temperatura de formação do carvão vegetal, permitindo correlacionar a temperatura de queima do carvão. Guo e Bustin (1998) e Scott e Glasspool (2007) apresentaram este estudo de forma experimental conforme apresentado na Figura 30.

Figura 30 – Relação entre temperatura de queima e refletância. Resultados obtidos em experimento controlado das relações entre valores de refletância (em óleo) e temperatura na formação de carvão vegetal em queima de 24 horas



Fonte: Scott (2010, p. 18).

Trabalhos como os de Scott (2000) Scott e Glasspool (2006; 2007) e Glasspool e Scott (2010) vêm argumentando que existe uma conexão entre os carvões que contêm inertinita e os níveis de oxigênio atmosférico na sua formação, e sua interpretação, baseia-se na suposição de que as inertinitas são carvão vegetal fóssil e, portanto, indicadores da ocorrência de paleoincêndios.

Segundo a Figura 30, carvões com refletâncias abaixo de 1% Ro podem ter sido formados sob temperaturas entre 300°C e 400°C. Já os carvões vegetais com valores de refletância maiores do que 5% Ro requerem altas temperaturas de queima ou tempo de exposição prolongado ao calor. A temperatura de muitos tipos de incêndios está presente neste intervalo, concluindo-se que os carvões produzidos por temperaturas mais baixas terão valores de refletância menores, no intervalo da semifusinita. Logo, a refletância da fusinita é adquirida antes do processo de carbonificação e, portanto, independe da idade, litologia ou diagênese/ambiente geológico (SCOTT, 1989).

Estudos realizados por Schmidt *et al.* (2015) usaram a relação entre temperatura de queima e refletância, em blocos polidos sob óleo de fragmentos de lenho queimados de grandes proporções ocorrentes na base de uma camada de cinza vulcânica intercalada em uma camada de carvão na mina do Faxinal. Foram seguidos os padrões estabelecidos por Jones *et al.*, 1991 (FIGURA 30) para determinar os padrões e intensidade de queima dos carvões vegetais. Segundo essa metodologia foram inferidas temperaturas de queima entre 330°C e 460°C. Características evidenciadas em MEV indicaram que as paredes celulares estavam totalmente homogeneizadas indicando temperatura de queima acima de 325 °C.

As análises em petrografia orgânica dos fragmentos de caules queimados demonstraram a presença de fusinita nas partes superficiais do lenho e uma transição para semifusinita e finalmente para vitrinita nas porções internas do lenho. Essas evidências refletem processos de queima na porção externa do lenho enquanto que as partes internas não atingidas pela queima evoluíram depois para vitrinita caracterizando o que Jones *et al.* (1993) chamam de "fosseis de transição".

Ainda Schmidt *et al.* (2015) citam que os fragmentos pequenos, pouco espessos de CVM procedentes do limite superior da camada de cinza vulcânica camada, também ofereceram os mesmos resultados com relação a valores de refletância, sendo na totalidade a material preservado como inertinita. Sob MEV esses fragmentos evidenciaram uma total homogeneização das paredes celulares.

O conjunto de evidências demonstrou para Schmidt *et al.* (2015) que os incêndios ocorrentes na base do nível de cinzas vulcânicas, onde ocorre a grande

associação de caules queimados, foram de superfície, atingindo os lenhos ainda em posição de vida, sendo um evento de baixa temperatura e o transporte de CVM praticamente inexistente nesse horizonte. Por outro lado, a recorrência de fragmentos pequenos de CVM no limite superior do leito de cinza vulcânica com a camada de carvão indicam incêndios recorrentes nas terras baixas de entorno da turfeira, e subsequente transporte desses materiais para as áreas proximais da turfeira.

Bica (2014) infere a temperatura provável de queima de CVM no afloramento Belvedere, também incluído na Formação Rio Bonito, mas em faciologia diferenciada, utilizando exclusivamente os critérios de Jones e Chaloner (1991), os quais estabeleceram que diferentes níveis de homogeneização de paredes celulares em CVM poderiam refletir diretamente a temperatura de queima a que os lenhos estiveram submetidos no momento da combustão. Considerando que no material analisado, a totalidade das amostras de CVM apresentava as paredes celulares completamente homogeneizadas sob MEV, foi sugerida por Bica (2014) uma temperatura de queima entre 340°C e 600°C.

Tais suposições foram levantadas através do artigo de Jones e Chaloner (1991), do qual utiliza a Figura 30 para inferências sobre temperatura de queima. No entanto, Scott e Glasspool (2006) e Glasspool e Scott (2013), baseados em experimentos laboratoriais em sistemas de baixo ingresso de oxigênio, argumentam que fases como o craqueamento das paredes celulares podem não ocorrer, mesmo em temperaturas constantes de 900°C por 24 horas.

As amostras do CVM do Belvedere e do CVM do Faxinal apresentaram neste estudo características de queima acima de 300°C, tanto para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em mufla e por TGA. Tal afirmativa está em concordância com Schmidt *et al.* (2015) e Bica (2014). Adicionalmente neste estudo, observa-se que as amostras de CVM do Belvedere estão localizadas no agrupamento de temperaturas acima de 300°C, tendendo temperaturas mais baixas na PCA. As amostras do CVM do Faxinal estão localizadas no agrupamento das temperaturas acima de 300°C, mas tendendo temperaturas mais altas na PCA, comportamento distinto das amostras do CVM do Belvedere.

No entanto, os resultados apresentados neste estudo, indicam que as temperaturas de queima para ambos os processos (sem ausência de oxigênio, por TGA e com presença restrita de oxigênio, em mufla) atingiram temperaturas superiores do que apresentado por Schmidt *et al.* (2015). Todavia, deve ser levado em consideração os parâmetros de pressão, temperatura e ausência ou presença restrita de oxigênio no processo de termodegradação. Então, considerando que a metodologia foi desenvolvida na ausência e na presença restrita de oxigênio, se a quantidade de oxigênio presente no (paleo)ambiente for superior a este estudo, a temperatura de carbonização do lenho pode ser antecipada.

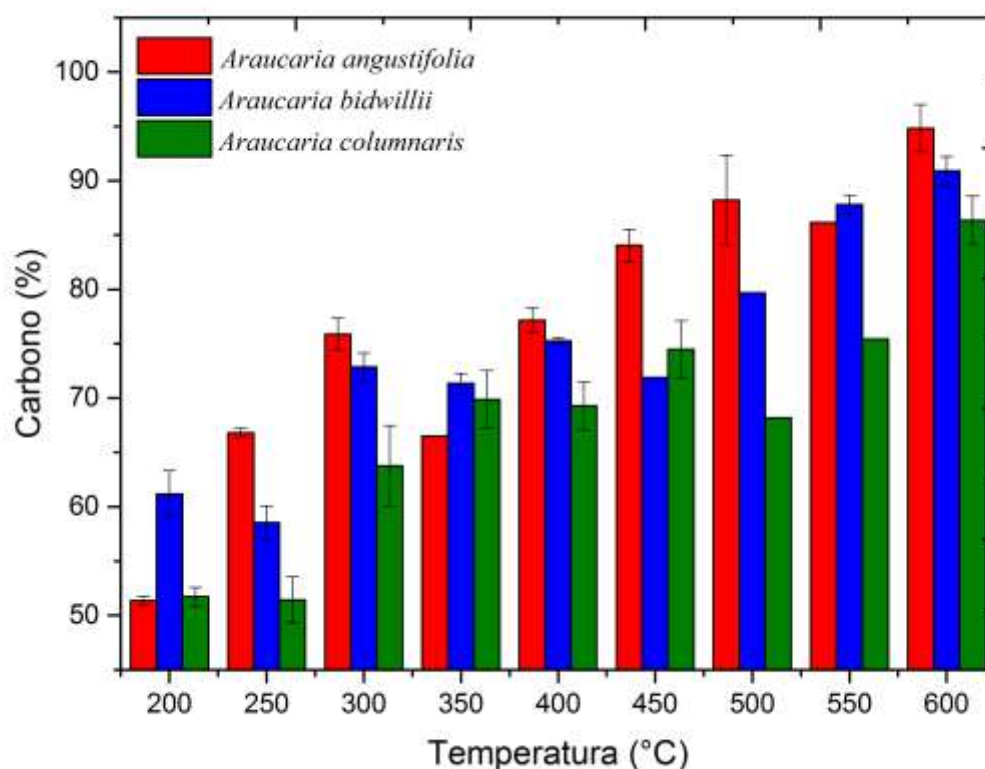
4.7 Caracterização do percentual de carbono nas amostras carbonizadas em mufla e TGA

As análises do teor de carbono para as amostras *in natura*, em termos percentuais, para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* foram de 47,60%, 50,70 % e 51,80%, respectivamente.

O carvão vegetal consegue reter 57% do carbono inicial contido na lenha. O carbono restante, isto é, não contido no carvão vegetal, está contido nos gases e no líquido condensado. Por outro lado, em torno de 89% do oxigênio (contido na lenha) são expulsos sob a forma de gases e líquido condensado, contribuindo para melhorar o poder calorífico do carvão resultante (BRAGA, 1992)

A Figura 31 apresenta o teor de carbono, em médias percentuais, nas amostras submetidas ao processo de queima em mufla para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* na faixa de temperatura de 200°C a 600°C.

Figura 31 – Teor de carbono em dados percentuais nas amostras submetidas ao processo de queima em mufla para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* na faixa de temperatura de 200°C a 600°C

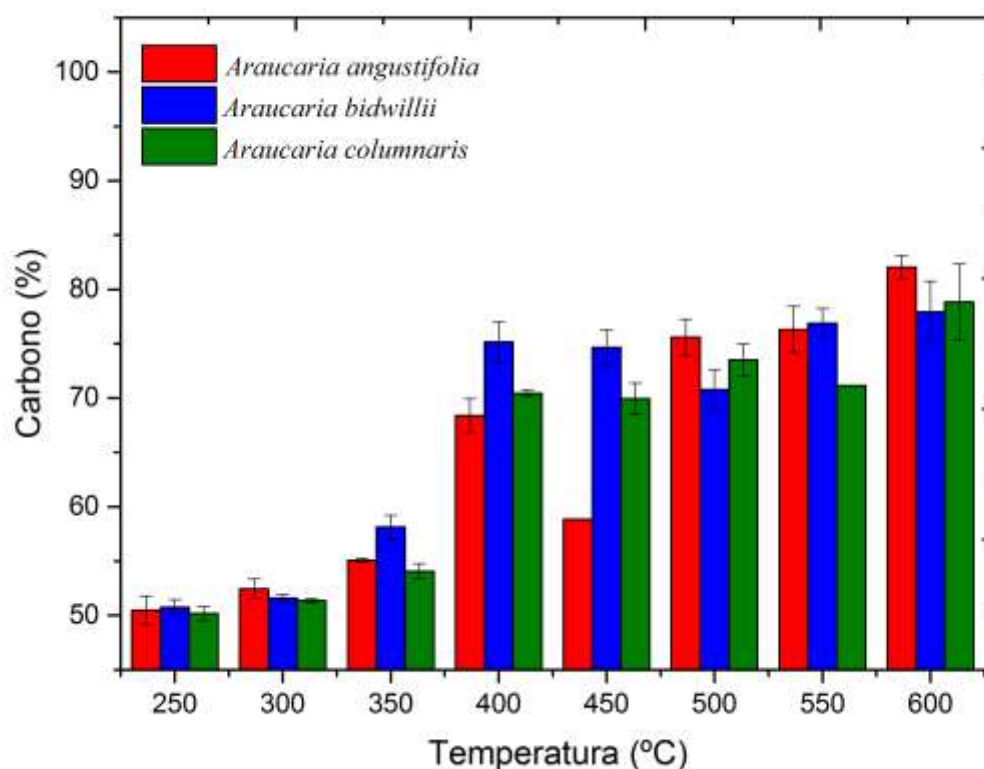


Fonte: Da autora (2017).

Após a obtenção da temperatura máxima de 600°C para as amostras carbonizadas em mufla, o teor de carbono, em termos percentuais, para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* foram de 94,80%, 90,92% e 86,36%, respectivamente. Observou-se que entre as três espécies houve diferenças significativas com $p < 0,05$.

A Figura 32 apresenta o teor de carbono, em médias percentuais, nas amostras submetidas ao processo de queima por termogravimetria para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* na faixa de temperatura de 200 a 600°C.

Figura 32 – Teor de carbono em dados percentuais nas amostras submetidas ao processo de queima por TGA para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* na faixa de temperatura de 200°C a 600°C



Fonte: Da autora (2017)

Após a obtenção da temperatura máxima de 600°C por termogravimetria, o teor de carbono, em termos percentuais, para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* foram de 82,04%, 77,93% e 78,85%, respectivamente. Observou-se que entre as três espécies houve diferenças significativas com $p < 0,05$.

Ao comparar as Figuras 17 e 18 deste estudo na temperatura de 600°C de carbonização para ambos os processos, observa-se que as amostras carbonizadas em 600 °C apresentam maior perda de massa (aproximadamente 90%) se comparada as amostras carbonizadas por TGA (aproximadamente 80%). Ao relacionar esses valores com os teores de carbono observados nas Figuras 31 e 32,

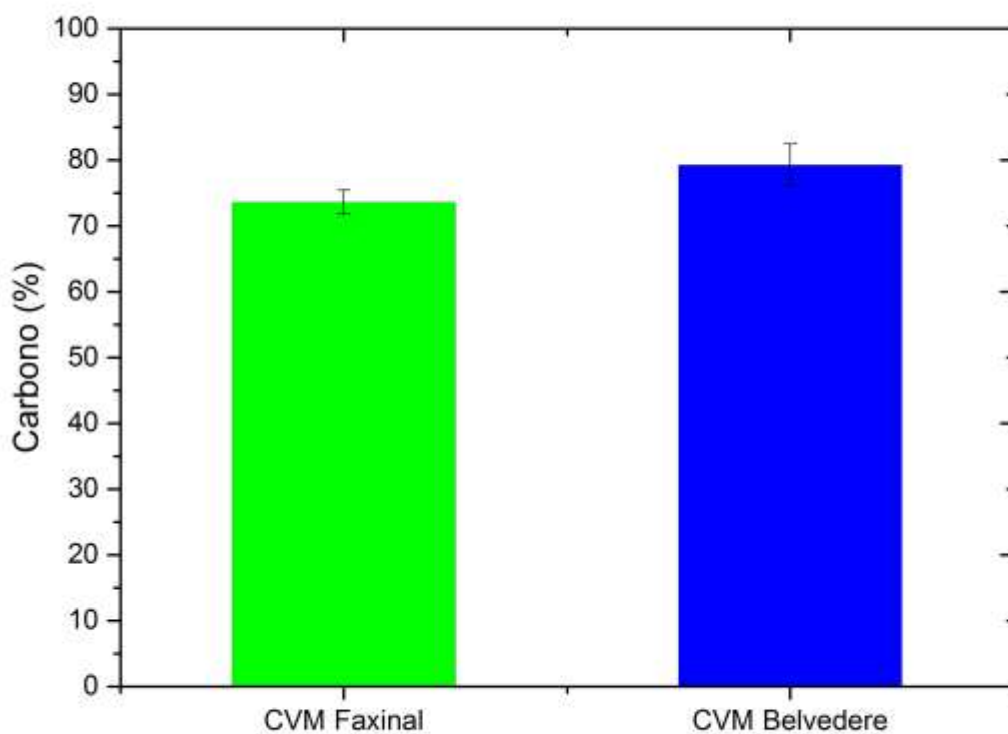
nota-se que, em 600°C para o processo de carbonização em mufla, os valores médios de % de Carbono foram de 86,4%. Já as amostras carbonizadas por TGA apresentaram valores médios de % de Carbono foram de 78,9%. Sendo assim, observa-se que quanto maior a presença de oxigênio no processo de queima, maior a perda de massa observada no processo.

Ainda se verifica que em ambas as figuras (FIGURA 31 e 32), a ocorrência de um aumento do teor do carbono à medida que aumenta a temperatura de carbonização, no entanto, evidencia-se que este aumento não é linear. Nota-se que o teor de carbono em ambos os processos pode ser afetado pela temperatura de queima e pela espécie analisada. Esse fato está de acordo com o observado por Botrel *et al.* (2007), em que os teores de carbono e materiais voláteis são mais influenciados pela temperatura e pela taxa de aquecimento do sistema. Ainda Vital (1984) cita que as variações de massa específica entre as diversas espécies de lenhos se devem às diferenças das espessuras da parede celular, das dimensões das células, das inter-relações entre esses dois fatores e da quantidade de componentes extratáveis presentes por unidade de volume. A massa específica de um lenho de uma mesma espécie pode variar em função da idade da árvore, genótipo, índice de sítio, clima, localização geográfica e tratos culturais etc. Os efeitos, em geral, são interativos e difíceis de serem avaliados isoladamente.

Rendeiro *et al.* (2008) citam o processo de combustão consiste em 4 fases distintas, mas que podem acontecer simultaneamente em diferentes regiões da biomassa em reação. A primeira é referente ao aquecimento e secagem dos lenhos, na qual ocorre a retirada através da evaporação da água. Posteriormente, a temperatura será elevada a níveis adequados, acontecerá a liberação dos gases inflamáveis contidos nos lenhos. Nesta fase os gases liberados e quando misturados com o oxigênio do ar em proporções adequadas, torna-se uma mistura inflamável. Na próxima fase, os gases formados no processo de pirólise reagem com o oxigênio numa reação exotérmica tendo como produtos CO_2 , H_2O e calor. O fogo normalmente é visível nesta fase. Por final, na quarta fase e que está relacionada a Figura 15 (região 4) e a Figura 17 (região 3), o lenho torna-se uma massa sólida composta de carvão e cinza. Uma fração do carbono e cinzas consegue gaseificar na forma de CO , CH_4 e H_2 e outros gases.

A Figura 33 apresenta o teor de carbono, em médias percentuais, nas amostras de CVM do Faxinal e do CVM do Belvedere.

Figura 33 – Teor de carbono em dados percentuais nas amostras de CVM do Faxinal e do CVM do Belvedere



Fonte: Da autora (2017)

O teor de carbono, em termos percentuais, para as amostras de CVM do Faxinal e de CVM do Belvedere foram de 73,61 % e 79,26%, respectivamente. Observou-se que entre as duas espécies houve diferenças significativas com $p < 0,05$

Ao avaliar os resultados obtidos para os teores de carbono para as amostras de CVM do Faxinal e do Belvedere, observa-se que os valores ficam muito próximos, se considerado os desvios e, sendo assim, não é possível diferenciá-los. No entanto, ao considerar os representados nas Figuras 31 e 32, é possível verificar que as amostras com valores similares aos resultados apresentados para CVM do Faxinal e do Belvedere estão nas temperaturas acima de 300°C para as amostras

carbonizadas em mufla e em temperaturas acima de 350°C para as amostras carbonizadas por TGA. Tais fatos vêm ao encontro dos resultados apresentados nos *clusters* da Figura 25 (carbonização das amostras na ausência de oxigênio) e da Figura 29 (carbonização das amostras com presença restrita de oxigênio).

Na Figura 25, a PC1 separa as amostras com temperaturas de carbonização abaixo de 350°C (grupo 1) das amostras cuja carbonização foi realizada acima de 400°C (grupo 2). As amostras do CVM do Belvedere e CVM do Faxinal estão localizadas no conjunto de amostras carbonizadas acima de 350°C (grupo 2). Ao avaliar os resultados da termodegradação de lenhos carbonizados em mufla (FIGURA 29), observou-se um comportamento similar ao observado anteriormente, dos quais retratam que as amostras do CVM do Belvedere e CVM do Faxinal encontram-se no agrupamento de lenhos carbonizados acima de 300°C.

De acordo com Rowell *et al.* (2005), quimicamente, o lenho é um biopolímero tridimensional, formado por celulose, hemicelulose e lignina e uma menor quantidade de extrativos e materiais orgânicos. A lignina é termicamente mais resistente que os demais carboidratos que compõem o lenho (FIGUEROA; MORAES, 2009).

O teor de carbono fixo apresenta uma relação diretamente proporcional aos teores de lignina, extrativos e massa específica dos lenhos, e inversamente proporcional ao teor de holocelulose (celulose e hemiceluloses). Além de que teor de carbono fixo presente nos lenhos apresenta uma relação direta com o rendimento gravimétrico (OLIVEIRA, 1988).

A lignina começa a degradar-se sob o efeito de temperaturas relativamente baixas (por volta de 150°C), observa-se, ao contrário da celulose e das hemiceluloses, que a sua decomposição é mais lenta. A lignina continua a perder massa, mesmo em temperaturas superiores a 500°C, resultando, portanto, em uma maior massa residual de carbono. Transcorrido o período normal de carbonização, com temperatura média final ao redor de 50°C, a perda de peso apresentada pela lignina é significativamente menor que aquela experimentada pela celulose e pelas hemiceluloses, restando, ainda, cerca de 40% da sua massa original (OLIVEIRA, GOMES; ALMEIDA, 1982).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises de dados obtidos nesse estudo evidenciaram que a proposição da metodologia pode auxiliar na caracterização dos processos naturais envolvidos na formação desse tipo de material, servindo de subsídio para inferências (paleo)ambientais. Além disso, as associações de técnicas como termogravimetria, espectroscopia de infravermelho médio, análise multivariada e análise do percentual de carbono podem auxiliar na caracterização de processos de carbonização e avaliar a sua influência sobre características químicas dos carvões vegetais.

A partir dos resultados obtidos e como já descrito na literatura, a ignição do fogo sobre a vegetação está diretamente relacionada aos níveis de oxigênio atmosférico e a queima só ocorre quando a concentração de oxigênio for maior que 13% (FIGURA 3). Neste sentido, ambos os processos de termodegradação apresentaram quantidade suficiente para que a queima nos vegetais ocorresse.

Ainda se evidencia que as amostras de carbonizadas em mufla em 600 °C apresentam maior perda de massa (aproximadamente 90%) se comparada as amostras carbonizadas por TGA (aproximadamente 80%). Ao relacionar esses valores com os teores de carbono, nota-se quanto maior a presença de oxigênio no processo de queima, maior a perda de massa observada no processo.

As amostras do CVM do Belvedere e do CVM do Faxinal apresentaram neste estudo características de queima acima de 300°C, tanto para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em mufla e por TGA. Cabe salientar que nos dois processos de termodegradação analisados (em mufla, com presença restrita de

oxigênio e por TGA, sem a presença de oxigênio), o CVM do Belvedere apresentou temperaturas de queima mais baixas do que o CVM do Faxinal. No entanto, deve ser levado em consideração os parâmetros de pressão, temperatura e ausência ou presença restrita de oxigênio no processo de termodegradação. Então, considerando que a metodologia foi desenvolvida na ausência e na presença restrita de oxigênio, se a quantidade de oxigênio presente no (paleo)ambiente for superior a este estudo, a temperatura de carbonização do lenho pode ser antecipada.

No entanto, outros estudos podem ser realizados a partir de análises químicas quantitativas contemplando os três principais constituintes dos lenhos: lignina, celulose e hemicelulose. Tais componentes possuem estabilidade térmica diferenciada em função da sua composição. Portanto, tudo indica que, a resistência térmica dos constituintes químicos dos lenhos está intimamente relacionada às suas respectivas estruturas. Assim, quanto mais complexa, mais rígida, mais inacessível, mais fechada e mais cristalina for a estrutura, mais estável do ponto de vista térmico será o correspondente componente químico (FIGUEROA; MORAES, 2009).

REFERÊNCIAS

ALLUÉ, M.E. **Dinámica de la vegetación y exploración del combustible leñoso durante al Pleistoceno Superior y lo Holoceno del Noreste de la Península Ibérica a partir del análisis antracológico**. 2002. 3f. Tese (Doutorado em História e Geografia) – Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2002.

ALVES, L.O. **Espectroscopia infravermelho**: Aspectos experimentais. Campinas: Unicamp, 2015. Disponível em:
<http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_espec_iv.pdf>. Acesso em: 1 jul. 2015.

ALZATE, S.B.A.; TOMAZELLO FILHO, M.; PIEDADE, S.M.S. Variação longitudinal da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden, E. saligna Sm. e E. grandis x urophylla. **Scientia Forestalis**, v. 68, p. 87-95, 2005.

ARANTES, M.D.C.; TRUGILHO, P.F.; SILVA, J.R.M.; ANDRADE, C.R. Características do carvão de um clone de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **CERNE**, v.19, n.3, p.423-431, 2013.

ASCOUGH, P.L.; BIRD, M.I.; SCOTT, A.C.; COLLINSON, M.E.; WEINER, S.; COHEN-OFRI, I.; SNAPE, C.E.; LE MANQUAIS, K. Charcoal reflectance: implications for structural characterization. **Journal of Archaeological Science**, v.1016, n. 7, p. 1590-1599, 2010.

BAKER, T.R.; PHILLIPS, O.L.; MALHI, Y.; ALMEIDA, S.; ARROYO, L.; FIORE, D.F.; ERWIN, T.; KILLEEN, T.J.; LAURANCE, S.G.; LAURANCE, W.F.; LEWIS, S.L.; LLOYD, J.; MONTEAGUDO, A.; NEILL, D.A.; PATIÑO, S.; PITMAN, N.C.A.; SILVA, J.N.M.; MARTINEZ, R.V.. Variation in wood density determines spatial patterns in Amazonian. **Global Change Biology**, v. 10, p. 545-562, 2004.

BARBOSA, L. C. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. da UFV, 2007.

BARNETO, A. G.; HERNÁNDEZ, R. B.; BERENGUER, J. M. Thermogravimetric characterization of eucalyptus wood. **O Papel**, v. 72, n. 7, 2011.

BERGMAN, N. M.; LENTON, T. M.; WATSON, A. J. Copse: a new model of biogeochemical cycling over phanerozoic time. **American Journal of Science**, v. 304, p. 397-437, mai. 2014.

BERNER, R. A.; BEERLING, D. J.; DUDLEY, R.; ROBBINSON, J. M.; WILDMAN JUNIOR, R. A. Phanerozoic atmospheric oxygen. **Annu. Rev. Earth Planet. Sci.**, v. 31, p. 105–134, 2003.

BRASIL. Portaria nº. 06-N, de 15 de janeiro de 1992. Lista oficial de espécies da flora brasileira ameaçadas de extinção. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 23 jan. 1992. p. 870-872.

BEAUMONT, E. (Ed.). Industrial Charcoal Making. **FAO Forestry Paper**, v. 63, 1985. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/X5555E/x5555e00.htm#Contents>>. Acesso em: 10 mar. 2017.

BELCHER, C. M.; MCELWAIN, J. C. Limits for Combustion in Low O₂ Redefine Paleatmospheric Predictions for the Mesozoic. **Science**, v. 321, p. 1197-1200, 2008.

BELCHER, C. M.; YEARSLEY, J. M.; HADDEN, R. M.; MCELWAIN, J. C.; REIN, G. Baseline intrinsic flammability of Earth's ecosystems estimated from palaeoatmospheric oxygen over the past 350 million years. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 107, p. 22448-22453, 2010.

BICA, J.B. **Investigação de paleoincêndios vegetacionais permianos no afloramento Curva do Belvedere**: Significado paleoambiental para o paleozoico superior da bacia do Paraná. 2014. 104f. Dissertação (Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento) – Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, 2014.

BOTREL, M. C. G.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. da S.; SILVA, J. R. M. da. Melhoramento genético das propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 31, n. 3, p. 391-398, 2007.

BOURGOIS, J.; GUYONNET, R. Characterization and analysis of torrefied wood. **Wood Sci. Technol.**, v. 22, n. 2, p. 143-155, 1988.

BOVOLINI, M.S. **Análise exploratória de espectros no infravermelho de formulações comerciais contendo glibenclamida compactados por transformadas wavelets**. 2010. 153f. Dissertação (Mestrado em Sistemas e Processos Industriais) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2010.

BOWMAN, D.M.J.S.; BALCH, J.K.; ARTAXO, P.; BOND, W.J.; CARLSON, J.M.; COCHRANE, M.A.; D'ANTONIO, CM.M.; DEFRIES, R.S.; DOYLE, J.C.; HARRISON, S.P.; JOHNSTON, F.H.; KEELEY, J.E.; KRAWCHUK, M.A.; KULL, C.A.; MARSTON, J.B.; MORITZ, M.A.; PRENTICE, I.C.; ROOS, C.I.; SCOTT, A.C.; SWETNAM, T.W.; VAN DER WERF, G.R.; PYNE, S.J. Fire in the Earth System. **Science**, v. 324, p. 481-484, 2009.

BRAADBAART, F.; POOLE, I. Morphological, chemical and physical changes during charcoalification of wood and its relevance to archaeological contexts. **Journal of Archaeological Science**, New York, v. 35, p. 2434-2445, 2008.

BRAGA, R. N. B. **Carvão Vegetal, Produção, Propriedades e Aplicações na Siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1992.

BRO, Rosmo; SMILDE, Age K. Modelagem independente e flexível por analogia de classe. **J. Chemometrics**, v. 17, p. 16-33, 2001.

CARNEIRO, A.C.O.; SANTOS, R.C.; CASTRO, R.V.O.; CASTRO, A.F.N.M.; PIMENTA, A.S.; PINTO, E.M.; ALVES, I.C.N. Estudo da decomposição térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.37, n.6, p.1153-1163, 2013.

CARNEIRO, M.E. **Classificação de lâminas de madeira de pinus spp por espectroscopia óptica**. 2008. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CARVALHO, P.E.R. **Espécies florestais brasileiras: Recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira**. Brasil: EMBRAPA, 1994.

CAVALHEIRO, E.T.G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S.T.; MARINO, G.O.C. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v.18, n.3, p.305-308, 1995.

CHALONER, W. G.; MCELWAIN, J. The fossil plant record and global climatic change. **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 95, p.73-82, 1997.

CHAMLEY, H. **Geoscience, environment and man**. v. 1. Amsterdam: Elsevier, 2003.

CLARK, F.R.S.; RUSSELL, D.A. Fossil charcoal and the fossils from the Middle Jurassic Scalby Formation of North palaeoatmosphere. **Nature**, v. 290, p. 428, 1981.

CONESA, J. A.; CABALLERO, J.A.; FONT, A.M.R. Analysis of different kinetic models in the dynamic pyrolysis of cellulose. **Thermochimica Acta**, v. 254, n. 1, p.175-192, 1995.

COPE, M.J., CHALONER, W.G. Wildfire: an interaction of biological and physical processes. In: TIFFNEY, B.H.(Ed.). **Geological Factors and the Evolution of Plants**., New York: Yale University Press, 1985. p. 257–277.

D'ANGELO, J.; ZODROW, E. Chemometric study of structural groups in medullosalean foliage (Carboniferous, fossil Lagerstätte, Canada): Chemotaxonomic implications. **International Journal of Coal Geology**, v. 138, 2015.

D'ANGELO, J.A . FT-IR determination of aliphatic and aromatic C–H contents of fossil leaf compressions. Part 2: applications. **Anuario Latinoamericano de Educación Química (ALDEQ)**, v. 18, p. 34–38, 2004.

_____. Analysis by Fourier transform infrared spectroscopy of Johnstonia (Corystospermales, Corystospermaceae) cuticles and compressions from the Triassic of Cacheuta, Mendoza, Argentina. **Ameghiniana**, v. 43, p. 669–685, 2006.

D'ANGELO, J.A.; ESCUDERO, L.B.; VOLKHEIMER, W.; ZODROW, E.L. Chemometric analysis of functional groups in fossil remains of the Dicroidium flora (Cacheuta, Mendoza, Argentina): implications for kerogen formation. **International Journal of Coal Geology**, v. 87, p. 97–111, 2011.

D'ANGELO, J.A.; MARCHEVSKY, E. FT-IR determination of aliphatic and aromatic C–H contents of fossil leaf compressions. Part 1: analysis, curve-resolving and choice of bands. **Anuario Latinoamericano de Educación Química (ALDEQ)**, v. 17, p. 37–41, 2004.

D'ANGELO, J.A.; ZODROW, E.L.; CAMARGO, A., Chemometric study of functional groups in Pennsylvanian gymnosperm plant organs (Sydney Coalfield, Canada): implications for chemotaxonomy and assessment of kerogen formation. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 1312–1325, 2010.

D'ANGELO, J.A.; ZODROW, E.L.; MASTALERZ, M. Compression map, functional groups and fossilization: a chemometric approach (Pennsylvanian neuropteroid foliage, Canada). **International Journal of Coal Geology**, v. 90–91, p. 149–155, 2012.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 11, p.2782-2801, 2009.

DIAZ, M.A.L.; D'ANGELO, J. FUEYO, G.D. (2016); Chemical preservation states of Mesozoic gymnosperms leaves (Santa Cruz and Mendoza, Argentina). In: INTERNATIONAL PALYNOLOGICAL CONGRESS, 14, INTERNATIONAL ORGANISATION OF PALAEOBOTANY CONFERENCE, 10, out. 2016, Salvador. **Anais...** Salvador: Asociación Latinoamericana de Palinología y Paleobotánica, 2016.

DIESSEL, C. F. K. The stratigraphic distribution of inertinite. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 81, n. 4, p. 251–268, 2010.

DIMICHELE, W. A.; HOOK, R. W.; NELSON, W. J.; CHANEY, D. S. An unusual Middle Permian flora from the Blaine Formation (Pease River Group: Leonardian–Guadalupian Series) of King County, West Texas. **Journal of Paleontology**, v. 78, p. 765–782, 2004.

DUTRA, T.; STRANZ, A. História das Araucariaceae: a Contribuição dos fósseis para o entendimento das adaptações modernas da família no Hemisfério Sul, com vistas a seu manejo e conservação. In: RONCHI, L.H.; COELHO, O.G.W. (org.) **Tecnologia diagnóstico e planejamento ambiental**. São Leopoldo: Unisinos, 2003. p. 293-351.

FALCON-LANG, H. J. Fire ecology of the Carboniferous tropical zone. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 164, p. 339–355, 2000.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: de Gruyter, 1984.

FERRÃO, M.F. **Aplicação de técnicas espectroscópicas de reflexão no infravermelho no controle de qualidade de farinha de trigo**. 2000. 219f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

FERREIRA, M. M. C. Multivariate QSAR. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 13, n. 6, p. 742-753, 2002.

FIGUEROA, M.J.M.; MORAES, P.D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 157-174, 2009.

FINGER, C.A.G.; FAJARDO, A.G. Crescimento diamétrico da *Araucaria Columnaris* Forster & Hooker em Santa Maria RS. **Ci. Flor.**, Santa Maria, v. 5, n. 1, p. 155-170, 1995.

FLANNIGAN, M. D.; KRAWCHUK, M. A.; DE GROOT, W. J.; WOTTON, B. M.; GOWMAN, L. M. Implications of changing climate for globalwildland fire. **Int J Wildl Fire**, v.18, p. 483–507, 2009.

FORBES, M.S.; RAISON, R.J.; SKJEMSTAD, J.O. Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems. **Science of the Total Environment**, v. 370, p. 190–296, 2006.

FUNDAÇÃO ZOOBOTÂNICA DO RIO GRANDE DO SUL. **Jardim Botânico de Porto Alegre**: Guia do Jardim Botânico de Porto Alegre. 2. ed. Porto Alegre: FZB, 2008. il. (Publicações Avulsas FZB, 13)

GASTALDO, R. A.; DIMICHELE, W. A.; PFEFFERKORN H. W. Out of the Icehouse into the Greenhouse: a Late Paleozoic Analog for modern global vegetational change. **GSA**, v. 6, p. 2–7, 1996.

GILMAN, E. **Envairomental Hosticulture**. Florida: University of Florida, [S.d.]. Disponível em: <http://hort.ifas.ufl.edu/database/shrubs/shrubs_scientific.shtml>. Acesso em: 20 Jul. 2015.

GLASSPOOL, I.J., SCOTT, A. C. Identifyingpast fire events. In: Belcher, C.M. (Ed.). **Fire Phenomena and the Earth System: An Interdisciplinary Guide to Fire Science**. Oxford: John Wiley&Sons, 2013, p. 177–206. 2013.

_____. Phanerozoic concentrations of atmospheric oxygen reconstructed from sedimentary charcoal. **Nat. Geosci.** v.3, n. 9, p. 627–630. 2010.

GOHIER, F. **Parana Pine photos**. [S.d.]. Disponível em: <<http://www.arkive.org/parana-pine/araucaria-angustifolia/photos.html>>. Acesso em: 20 jul. 2015.

GOMES, P.A; OLIVEIRA, J.B. Teoria da Carbonização da Madeira. In: **Uso da Madeira para Fins Energéticos**. Belo Horizonte: Fundo Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC, 1892. p. 27-42. (Série publicações técnicas)

GÓMEZ, C. J.; MÉSZÁROS, E.; JAKAB, E.; VELO, E.; PUIGJANER, L. J. Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residues and an herbaceous biomass crop using PCA techniques. **Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 80, n. 2, p. 416-426, 2007.

GONÇALVES, A.M.M. **Relação entre as condições de processamento e a degradação térmica e UV do poli (fluoreto de vinilideno)**. 2007. 146f. Tese (Mestrado em Ciências) – Universidade do Minho, Portugal, 2007.

GONÇALVES, T.A.P. **Anatomia do lenho e do carvão de espécies arbóreas do cerrado no Estado de São Paulo, Brasil**. 2010. 113f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2010.

GUERRA-SOMMER, M.; CAZZULO-KLEPZIG, M.; MENEGAT, R.; FORMOSO, M. L. L.; BASEI, M. A. S.; BARBOZA, E. G.; SIMAS, M. W. Geochronological data from the Faxinal coal suession, Southern Paraná Basin, Brazil: a preliminary approach combining radiometric U–Pb dating and palynostratigraphy. **J.S.Am.EarthSci.**, v. 25, n. 2, p. 246–256, 2008.

GUERRA-SOMMER, M.; PIRES, E. F. Gimnospermas. In: CARVALHO, I.S. (ed.). **Paleontologia: paleovertebrados e paleobotânica**, v. 3, Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

GUO, Y.; BUSTIN, R. M. FTIR spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: implications for studies of inertinite in coals. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 37, n. 1-2, p. 29–53, 1998.

GUTSELL, S.L.; JONHSON, E.A. Wildfire and Tree Population Processes. In: JONHSON, E.A.; MIANISHI, K. **Plant Disturbance Ecology**. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 441-485.

HAYKRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S.; Comparison of the thermal reactivities of osilated lignina and holocelluloses during pyrolysis. **Fuel Processing Tecnology**, v. 19, p. 759-764, 2010.

HOLZ, M. Sequence stratigraphy of a lagoonal estuarine system-an example from the lower Permian Rio Bonito Formation, Parana Basin, Brazil. **Sedimentary Geology**, Amsterdam, v. 162, n. 3, p. 305-331, 2003.

HUDSPITH, V. **The Palaeoecological and Industrial Significance of Inertinite (Charcoal) in Late Permian Coals from the Kuznetsk Basin, Russia**. 2012. 326f. Tese (Doutorado em Filosofia) – London: Royal Holloway, University of London, 2012.

HUTH, J.; HOLZWORTH, P. Araucariaceae in Queensland. In: DARGAVEL, J. (ed.), **Araucarian Forests. Australian Forest History Society Inc. Occasional Publication**, n. 2, Kingston: A.C.T., 2005. p. 41-50.

ICCP. International Committee for Coal and Organic Petrology. The new inertinite classification (ICCP System 1994). **Fuel**, v. 80, p. 459-471, 2001.

INATURALIST. **Photo 641898, (c) JK Johnson, some rights reserved (CC BY-NC)**. 2014. Disponível em: <<http://www.inaturalist.org/photos/641898>>. Acesso em: 1 jul. 2015.

INFOMETRIX Inc. **Pirouette User Guide**. Version 4.5, Bothell: WA, 2011.

JASPER A., UHL D., GUERRA-SOMMER M., HAMAD A. M. B. A. e MACHADO N. T. G. **Charcoal remains from a tonstein layer in the Faxinal Coalfield, Lower Permian, southern Paraná Basin, Brazil**. Anais da Academia Brasileira de Ciências 83(2): 471-48, 2011a.

JASPER, A.; MANFROI, J.; SCHMIDT, E. O.; MACHADO, N. T. G.; KONRAD, O.; UHL, D. Evidências paleobotânicas de incêndios vegetacionais no afloramento Morro Papaléo, Paleozoico Superior do Rio Grande do Sul, Brasil. **Geonomos**, v. 19, p 18-27, 2011b.

JASPER, A.; GUERRA-SOMMER, M.; MENEGAT, R.; CAZZULO-KLEPZIG, M.; BRANCO, F.S.R.T.; SALVI, J. Afloramento Quitéria, Encruzilhada do Sul, RS- Sedimentos lagunares com singular associação fitofossífera da formação Rio Bonito. In: WINGE, M.; SCHOBENHAUS, C.; SOUZA, C.R.G.; FERNANDES, A.C.S.; BERBERT-BORN, M.; QUEIROZ, E.T. (Edit.) **Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil**. Brasília: UNB, 2008a.

JASPER, A.; UHL, D.; GUERRA-SOMMER, M.; MOSBRUGGER, V. Palaeobotanical evidence of wildfires in the Late Palaeozoic of South America (Gondwana) – Early Permian, Rio bonito Formation, Parana Basin, Rio Grande do Sul State, Brazil. **J. South American Earth Science**, v. 26, p. 435-444. 2008b.

JASPER, A.; GUERRA-SOMMER, M.; UHL, D.; SALVI, J.; KAUFFMANN, M.; OSTERKAMP, I. C.; GONÇALVES, C. V. A ocorrência de Incêndios vegetacionais durante o paleozóico superior da Bacia do Paraná. In: CARVALHO, I. S.; CASSAB, R. C. T.; SCHWANKE, C.; CARVALHO, M. A.; FERNANDES, A. C. S.; RODRIGUES, M. A. C.; CARVALHO, M. S. S.; ARAÍ, M.; OLIVEIRA, A. E. Q. O. (eds.). **Paleontologia: Cenários de Vida**. Rio de Janeiro: Interciência, 2007. p. 14-25.

JASPER, A.; UHL, D. Using the Late Paleozoic/Early Mesozoic icehouse/greenhouse transition to understand the actual climate change. In: GOAL Meeting– Georisk management, 2011, Heidelberg. **Anais...** Freiberg: University Freiberg, v C538, 2011. p. 95-99

JASPER, A.; UHL, D.; TEWARI, R.; DAROSA, A. Indo-Brazilian Late Palaeozoic wildfires: An overview on macroscopic charcoal. **Geologia USP - Serie Cientifica**, v. 16, n. 4, p. 87, 2016.

JONES, T. P.; CHALONER, W. G. Fossil charcoal, its recognition and palaeoatmospheric significance. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 97, p. 39-50, 1991.

JONES, T. P.; SCOTT, A. C.; MATTEY, D. P. Investigations of —fusain transition fossilsll from the Lower Carboniferous: comparisons with modern partially charred wood. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 22, n. 1, p. 37–59, 1993.

JONES, W.G.; HILL, K.D.; ALLEN, J.M. *Wollemia nobilis*, a new living Australian genus and species in the Araucariaceae. **Telopea**, v. 6, p. 173-176, 1995.

KAUFFMANN, M. **Fragmentos de charcoal (carvão vegetal fóssil) como indicativo da ocorrência de incêndios vegetacionais durante o Quaternário do Planalto das Araucárias, Rio Grande do Sul, Brasil**. 2008. 56f. Dissertação (Mestrado). Ambiente e Desenvolvimento, Centro Universitário Univates, 2008.

KAUFFMANN, M. JASPER, A.; UHL, D.; MENEHINI, J.; OSTERKAMP, I.C.; ZVIRTES, G.; PIRES, E.F. Evidence for palaeo-wildfire in the Late Permian palaeotropics-Charcoal from the Motuca Formation in the Parnaíba Basin, Brazil. **Paleo**, v. 450, p. 122-128, 2016.

KERSHAW, P.; MCGLONE, M.S. **The Quaternary history of the southern conifers**. Palo Alto, California: See Enright & Hill, 1995. Disponível em: <<https://www.amazon.ca/Ecology-Southern-Conifers-Neal-Enright/dp/toc/1560986174>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

KLEIN, R.M. O aspecto dinâmico do pinheiro-brasileiro. **Sellowia**, Itajaí, v. 12, n.12, p.17-44, 1960.

KLOCK, U.; MUNIZ, G.I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE, A.S. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005.

LUCEJKO, J.J.; MODUGNO, F.; RIBECHINI, E.; TAMBURINI, D.; COLOMBINI, M.P. Analytical Instrumental Techniques to Study Archaeological Wood Degradation. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 50, p. 584–625, 2015.

MAGGIO, R.M.; VALLI, E.; BENDINI, A.; GÓMEZ-CARAVACA, A.M.; TOSCHI, T.G.; CERRETANI, L. A spectroscopic and chemometric study of virgin olive oils subjected to thermal stress. **Food Chemistry**, v. 127, n. 1, p. 216-221, 2011.

MANFROI, J.; UHL, D.; GUERRA-SOMMER, M.; FRANCISCHIN, H.; MARTINELLI, A.G.; SOARES, M.B.; JASPER, A. Extending the database of Permian palaeo-wildfire on Gondwana: charcoal remains from the Rio do Rasto Formation (Paraná Basin), Middle Permian, Rio Grande do Sul State, Brazil.. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 436, p. 77-84, 2015.

MARCELO, M.C.A.; MARIOTTI, C.K.; ORTIZ, R.S.; FERRÃO, M.F.; ANZANELLO, M.J. Scott test evaluation by multivariate image analysis in cocaine samples. **Microchemical Journal**, v. 127, p. 87-93, 2016.

MASIELLO, C.A.; DRUFFEL, E.R.M. Black carbon in deep sea sediments. **Science**, v. 280, p. 1911–1913. 1998.

MATOS, G.; PEREIRA-FILHO, E.; POPPI, R.; ARRUDA, M. Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Revista Analytica**, n. 6, p. 38-46, 2003.

MATTOS, J.R. **O pinheiro brasileiro**. Lages, SC: [s.n.], 1994. Disponível em: <<http://andorinha.epagri.sc.gov.br/consultaweb/site/busca?b=ad&id=10587&biblioteca=vazio&busca=autoria:%22MATTOS,%20J.R.%20de.%22&qFacets=autoria:%22MATTOS,%20J.R.%20de.%22&sort=&paginacao=t&paginaAtual=1>>. Acesso em: 3 mar. 2017.

MCPARLAND, L. C.; COLLINSONN, M.E.; SCOTT, A.C.; CAMPBELL, G. The use of reflectance values for the interpretation of natural and anthropogenic charcoal assemblages. **Archaeological and Anthropological Sciences**, Berlin, v. 1, n. 4, p. 249–261, 2009.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 467-469, 1999.

MORALES, Á. D.; OSORIO, A. C.; FERNANDEZ, F. R.; DENNES, E. L. Desarrollo de un modelo SIMCA para la clasificación de kerosinas mediante el empleo de la espectroscopía infrarroja. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1573-1576, 2008.

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M. M. C. Aplicação da análise exploratória na diferenciação de vegetais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, n. 1,2, p. 73-79, 1999.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. 2. ed., São Paulo: Artliber, 2009.

MUELLER, Daniela; FERRÃO, Marco Flôres; MARDER, Luciano; COSTA, Adilson Ben da; SCHNEIDER, Rosana de Cássia de Souza. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Multivariate Analysis for Identification of Different Vegetable Oils Used in Biodiesel Production. **Sensors**. v. 13, p. 4258-4271, 2013.

NASSAR, M. M.; MACKAY, G. D. M. Mechanism of thermal decomposition of lignin. **Wood and Fiber Science**, v. 16, n. 3, p.441-453, 1983.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 1999.

O'KEEFE, J.M.K.; BECHTEL, A.; CHRISTANIS, K.; DAI, S.; DIMICHELE, W.A.; EBLE, C. F.; ESTERLE, J.S.; MASTALERZ, M.; RAYMOND, A.L.; VALENTIM, B.V.; WAGNER, N.J.; WARD, C.R.; HOWER, J.C. On the fundamental difference between coal rank and coal type. **International Journal of Coal Geology**. v. 118, p. 58–87, 2013.

OLIVEIRA, E. **Características anatômicas, químicas e térmicas da madeira de três espécies de maior ocorrência no Semi-Árido Nordestino**. 2003. 122f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

_____. **Correlação Entre Parâmetros de Qualidade da Madeira e do Carvão de Eucalyptus grandis (W. Hill ex-Maiden)**. 1988. 47f. Tese (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=TIXTZwEACAAJ&dq=inauthor:%22E.+de+OLIVEIRA%22&hl=pt-PT&sa=X&ved=0ahUKEwje_-Pxjq_UAhWKKZAKHaKoA2kQ6AEIKjAB>. Acesso em: 20 mar. 2017.

OLIVEIRA, J. B.; GOMES, P.A.; ALMEIDA, M. R. Propriedades do carvão vegetal. In: **Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, controle de qualidade**. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC, 1982.

OSTERKAMP, Isa Carla. **Inferências ambientais e taxonômicas com base em lenhos carbonizados: análise de alterações geradas pela carbonização artificial de araucariaceae**. 2017. 122f. Tese (Doutora em Ciências: Ambiente e Desenvolvimento) – Centro Universitário Univates, Lajeado, 2017.

PAPPA, A.; MIKEDI, K.; TZAMTZIS, N.; STATHEROPOULOS, M. J. TG-MS analysis for studying the effects of fire retardants on the pyrolysis of pine-needles and their components. **Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 67, p. 665-661, 2003.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.14, p. 198-219, 2003.

PASQUINI, C.; BUENO, A. F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. **Fuel**, v. 86, p. 1927-1934, 2007.

PERES, M.L.; GATTO, D.A.; STANGERLIN, D.M.; CALEGARI, L.; BELTRAME, R.; HASELEIN, C.; SANTINI, R. E. J. Idade de segregação do lenho juvenil e adulto pela variação da massa específica de açoita-cavalo. **Ciência Rural**, v. 42, n. 9, p. 1596-1602, 2012.

PINHEIRO, P. C. C.; FIGUEIREDO, F. J.; SÈYE, O. Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de Eucalyptus. **Revista Biomassa & Energia**, v. 2, n. 2, p. 159-168, 2005.

PIRES, E. F.; GUERRA-SOMMER, M.; SCHERER, C. M. S.; DOS SANTOS, A. R.; CARDOSO, E. Early Cretaceous coniferous woods from a paleoerg (Paraná Basin, Brazil). **Journal of South American Earth Sciences**, v. 32, Issue 1, p. 96-109, 2011.

PRESTON, C. M.; SCHMIDT, M. W. I. Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. **Biogeosciences**, v. 3, p. 397-420, 2006.

PRIOR, J.; ALVIN, K. L. Structural changes on charring woods of *Dichrostachys* and *Salix* from southern Africa. **IAWA Bulletin**, Leuven, v. 4, n. 4, p. 197-206, 1983.

PRIOR, J.; GASSON, P. Anatomical changes on six African hardwoods. **IAWA Journal**, Leuven, v. 14, n. 1, p. 77-86, 1993.

PYNE, S.J.; ANDREWS, P.L.; LAVEN, R.D. **Introduction to wildland fire**. New York: J. Wiley and Sons, 1996. Disponível em: <<https://www.amazon.com/Introduction-Wildland-Fire-Stephen-Pyne/dp/0471549134>>. Acesso em: 20 abr. 2017.

QU, N.; ZHU, M.; MI, H.; DOU, Y.; REN, Y. Nondestructive determination of compound amoxicillin powder by NIR spectroscopy with the aid of chemometrics. **Spectrochimica Acta**, Part A, v. 70, p. 1146-1151, 2008.

REITZ, R.; KLEIN, R.M. **Araucariaceae**. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, 1966.

RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M. F. M.; BRASIL, A. C. M.; CRUZ, D. O. A.; GUERRA, D. R. S.; MACÊDO, E. M.; ICHIARA, J. A. **Combustão e gasificação de biomassa sólida**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

RISOLUTI, R.; MATERAZZI, S.; SORRENTINO, F.; MAFFEI, L.; CAPRARI, P. Thermogravimetric analysis coupled with chemometrics as a powerful predictive tool for β -thalassemia screening. **Talanta**, v. 15, p. 425-432, 2016.

RIZZINI, C.T. **Tratado de fitogeografia do Brasil**: aspectos ecológicos, sociológicos 0065 florísticos. 2. ed. Rio de Janeiro: Âmbito Cultural, 1997.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. Thermal properties. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Florida: CRC Press, 2005. cap 3. p. 121-138.

RUDIO, F. V. **Introdução ao Projeto de Pesquisa Científica**. 11. ed. Petrópolis: Vozes, 1986.

SABIN, J. A.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**. v. 40, n. 3. 2004.

SANCHES, F.A.C. **Desenvolvimento de uma metodologia para o controle de qualidade de medicamento injetável, sem violação da ampola, usando espectroscopia NIR e técnicas quimiométricas**. 2009. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas da Natureza) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SANDER, P. M. Taphonomy of the Lower Permian Geraldine bonebed in Archer County, Texas. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 61, p. 221–236, 1987.

SANDER, P. M.; GEE, C. T. Fossil charcoal: techniques and applications. **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 63, p. 269–279, 1990.

SANTOS, A. R. **Metodologia Científica**: A construção de conhecimento. 3. ed. Rio de Janeiro: DP&A., 2000. 144 p.

SCHEEL-YBERT, R. Vegetation stability in the southeastern Brazilian coastal area from 5500 to 1400 14C yr BP deduced charcoal analysis. **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 110, p. 111-138, 2000.

SCHMIDT, I. D. **Múltiplas evidências de perturbações ambientais durante a deposição da turfeira pós-glacial (Sakmarião) da Mina de Faxinal, sul da Bacia do Paraná**. 2016. 206f. Tese (Doutorado em Geociência) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

SCHMIDT, I. D.; SOMMER, M. G.; MENDONÇA, J. D. O.; MENDONÇA FILHO, J. G.; JASPER, A.; KLEPZIG, M. C.; IANNUZZI, R. Charcoalified logs as evidence of hypautochthonous/autochthonous wildfire events in a peat-forming environment from the Permian of southern Paraná Basin (Brazil). **Int. J. Coal. Geol.**, v. 146, p. 55–67, 2015.

SCOTT, A.C.; DAMBLON, F. Charcoal: Taphonomy and significance in geology, botany and archaeology. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 291, p. 1-10, 2010.

SCOTT, A.C.; GLASSPOOL, I. J. Observations and experiments on the origin and formation of inertinite group macerals. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 70, n. 1-3, p. 53–66, 2007.

SCOTT, A. C. Observations on the nature and origin of fusain. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 12, n. 1-4, p. 443–475, 1989.

_____. Charcoal in sediments. In: MIDDLETON, G.V. (ed.) **Encyclopaedia of Sediments and Sedimentary Rocks**. Kluwer Academic Publishers, 2003. p. 121–123.

_____. Charcoal recognition, taphonomy and uses in palaeoenvironmental analysis. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. v.291, p. 11-39, 2010.

_____. Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead? **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 119–134, 2002.

_____. The pre-quaternary history of fire. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 164, p. 281–329, 2000.

SCOTT, A. C.; JONES, T. P. The nature and influence of fires in Carboniferous ecosystems. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 106, p. 92-112, 1994.

SCOTT, A.C., STEA, R., Fires sweep across the mid-Cretaceous landscape of Nova Scotia. **Geoscientist**, v. 12, p. 4–6, 2002.

SCOTT, A.C.; GLASSPOOL, I. J. The diversification of Paleozoic fire systems and fluctuations in atmospheric oxygen concentration. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, Washington, v. 103, n. 29, p. 10861–10865, 2006.

SEBIO-PUÑAL, T.; NAYA, S.; LÓPEZ-BECEIRO, J.; TARRÍO-SAAVEDRA, J.; ARTIAGA, R. Thermogravimetric analysis of wood, holocellulose, and lignin from five wood species. **J Therm Anal Calorim**, v. 109, p. 1163-1167, 2012.

SETOGUCHI, H.; OSAWA, T.A.; OINAUD, J.C.; JAFFRÉ, T.; VEILLON, J.M. Phylogenetic relationships within Araucariaceae based on rbcL gene sequences. **American Journal of Botany**, v. 85, p. 1507-1516, 1998.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NEIMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman. 2009.

SMITH, L. I. **Tutorial on Principal Component Analysis**. 2002. Disponível em: <http://www.sccg.sk/~haladova/principal_components.pdf/>. Acesso em: 14 abr 2017.

SOARES, M.V.; ALVES FILHO, E.G.; SILVA, L.M.; NOVOTNY, E.H.; CANUTO, K.M.; WURLITZER, N.J.; NARAIN N.; DE BRITO E. Tracking thermal degradation on passion fruit juice through Nuclear Magnetic Resonance and chemometrics. **Food Chem**. V. 15, n. 219, p. 1-16, 2017.

SOROKHTIN, O. G.; CHILINGAR, G. V.; KHILYUR, L. F. **Global warming and global cooling: evolution of climate on Earth**. Amesterdan: Elsevier, 2007.

STOPES, M. C. On the petrology of banded bituminous coal. **Fuel**, London v. 14, p. 4-13, 1935.

TAN, E.J.; WIDJAJA, E. Multivariate chemometric approach to thermal solid-state FT-IR monitoring of pharmaceutical drug compound (pages 3379–3387). **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 97, n. 8, 2008.

TEIXEIRA, M.B.; COURA NETO, A.B.; PASTORE, U.; RANGEL FILHO, A.L.R. Vegetação. In: IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento de Recursos Naturais**: Folha SH 2122, Porto Alegre e parte das folhas SH 21, Uruguaiana e SI22, Lagoa Mirim. Rio de Janeiro: IBGE, 1986. p. 541-632.

TERESO, J.P.V. **Paleoetnobotânico do povoado romano da Terronha de Pinhovelo (NE transmontano)**. 2007. 188f. Dissertação (Mestrado em Ecologia da Paisagem e Conservação da Natureza) – Universidade do Porto, Porto, 2007.

THOMAS, P. ***Araucaria angustifolia***: The IUCN Red List of Threatened Species. 2013. Disponível em: <www.iucnredlist.org>. Acesso em: 17 maio. 2017.

_____. ***Araucaria bidwillii***: The IUCN Red List of Threatened Species. 2011. Disponível em: <www.iucnredlist.org>. Acesso em: 17 maio. 2017.

_____. ***Araucaria columnaris***: The IUCN Red List of Threatened Species. 2010. Disponível em: <www.iucnredlist.org>. Acesso em: 17 maio. 2017.

TOMASSETTI, M.; MARINI, F.; BUCCI, R.; COPPA, A.; CAMPANELLA, L. Human fossil bones: Archaeometric classification using chemometrics and thermogravimetry. Influence of skeleton fossilization and its anatomical parts. **Microchemical Journal**, v. 124, n. 6, p. 396-401, 2016.

TREUSCH, O.; HOFENAUER, A.; TROGER, F.; FROMM, J.; WEGENER, G. Basic properties of specific wood-based materials carbonised in a nitrogen atmosphere. **Wood Science and Technology**, v. 38, p. 323-333, 2004.

TREVISAN, R.; DENARDI, L.; HASELEIN, C. R.; GATTO, D.A. Efeito do desbaste e variação longitudinal da massa específica básica da madeira de *Eucalyptus grandis*. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 95, p. 393-399, 2012.

TREVISAN, R.; HASELEIN, C. R.; SANTINI, E. J.; SCHNEIDER, P. R.; MENEZES, L. F. Efeito da intensidade de desbaste nas características dendrométricas e tecnológicas da madeira de *Eucalyptus grandis*. **Ciência Florestal**, v. 17, n. 4, p. 377-387, 2007.

UHL, D.; JASPER, A.; HAMAD, A. M. B. A.; MONTENARI, M. Permian and triassic wildfires and atmospheric oxygen levels. In: WSEAS INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL AND GEOLOGICAL SCIENCE AND ENGINEERING, 1, set. 2008. **Anais...** Malta, 2008. p. 11-13.

UHL, D.; JASPER, A.; SCHINDLER, T.; WUTTKE, M. First evidence of palaeo-wildfire in the early Middle Triassic (early Anisian) Voltzia Sandstone Fossil-Lagerstätte — the latest post-Permian macroscopic evidence of wildfire discovered so far. **Palaio**, v. 25, p. 837–842, 2010.

UHL, D.; JASPER, A.; SCHWEIGERT, G. Charcoal in the Late Jurassic (Kimmeridgian) of Western and Central Europe: palaeoclimatic and palaeoenvironmental significance. **Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments**, v. 92, p. 329–341, 2012.

UHL, D.; KERP, H. Wildfires in the Late Palaeozoic of Central Europe – The Zechstein (Upper Permian) of NW – Hesse (Germany). **Palaeo**, v. 199, p. 1-15, 2003.

UHL, D.; LAUSBERG, S.; NOLL, R.; STAPF, K.R.G. Wildfires in the Late Palaeozoic of Central Europe—an overview of the Rotliegend (Upper Carboniferous–Lower Permian) of the Saar-Nahe Basin (SW-Germany). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 207, p. 23–35, 2004.

VASSILEV, S.V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L.K.; VASSALIVEVA, C.G. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

VELOSO, H.P.; GOES-FILHO, L. Fitogeografia Brasileira: Classificação Fisionômico-Ecológica da Vegetação Neotropical. **Projeto RADAM Brasil**, Boletim Técnico, série Vegetação, v. 1, p. 3-79, 1982.

VITAL, B. R. **Métodos de Determinação da Densidade da Madeira**. Viçosa: Documento SIF, 1984.

WANG, Z.; CHEN, A. Traces of arborescent lycopsids and dieback of the Forest vegetation in relation to terminal Permian mass extinction in North China. **Rev. Palaeobot. Palynol.**, v. 117, p. 217–243, 2001

WATSON, A.; LOVELOCK, J. E.; MARGULIS, L. Methanogenesis, fires and the regulation of atmospheric oxygen. **BioSystems**, v. 10, p. 293-298, 1978.

WERNER, K.; POMMER, L.; BROSTRÖM, M. Thermal decomposition of hemicelluloses. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 130-137, 2014.

WIEDMAN, H.G.; RIESEN, R.; BOLLER, A.; BAYER, G. From Wood to coal: A compositional thermogravimetric analysis. In: EARNST, C. M. (Ed.). **Thermogravimetry**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1988.

WIEMANN, M C.; WILLIAMSON, G. B. Geographic variation in wood specific gravity: effects of latitude, temperature and precipitation. **Wood and Fiber Science**, v. 34, n. 1, p. 96-107, 2002.

WU, D.; HE, Y.; NIE, P.; CAO, F.; BAO, Y. Hybrid variable selection in visible and near-infrared spectral analysis for non-invasive quality determination of grape juice. **Analytica Chimica Acta**, v. 659, p. 229-237, 2010.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Amsterdam, n. 86, p. 1781-1788, 2007.

ZAMORA, P. P.; MORAIS, J. L.; NAGAT, N. Por que otimização multivariada? **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 10, n. 2, p.106-110, 2005.

ZODROW, E.L.; D'ANGELO, J.A.; CLEAL, C.J. The Neuropteris ovata frond and its cyclopteroids: micromorphology-spectrochemistry-fractal taxonomy: Propositions for restructuring and taxonomy (Pennsylvanian, Canada). **Bulletin of Geosciences**, v. 91. N, 4, p. 669-704, 2016.

ZODROW, E. L.; D'ANGELO, J. A.; HELLEUR, R.; SIMUNEK, Z. Functional groups and common pyrolysate products of Odontopteris cantabrica (index fossil for the Cantabrian Substage, Carboniferous). **International Journal of Coal Geology**, v. 100, p. 40 – 50, 2012.

APÊNDICE A - Representação dos grupos funcionais e faixas de absorção por FTIR para os lenhos carbonizados artificialmente em mufla para as três espécies estudadas

200°C <i>Araucaria columnaris</i>	300°C <i>Araucaria angustifolia</i>	600°C <i>Araucaria bidwillii</i>	Grupo Vibracional	Faixa de absorção (cm ⁻¹)
1738f	-	-		1740 – 1720
-	1717sh	-	νC=O	1725 – 1700
-	1705sh	-		
-	-	1700sh		
1651m	-	-	νC=O	1680 – 1630
-	1601mf	-		
-	-	-		
-	-	1560f	νC=C	1625 – 1430
-	-	1541sh		
1508m	1508fr	-		
1465m	-	-	δCH ₂	1465
1424m	1424m	1424fr		
1372m	-	-	δCH ₃	1450 – 1375
-	1366m	-		
-	-	-		
-	-	1350m	S=O	1350 – 1310
1267m	-	-		
-	1229mf	-		1300 – 1000
-	-	1220m		
-	-	-	νC-O	1205 – 1125
1157sh	-	-		
1111sh	-	-		1125 – 1085
1059sh	-	-		
1030m	-	-		1085– 1030
897fr	-	-		
-	-	876m		
-	837fr	-		
-	-	822m		
810fr	-	810fr	γC-H	900 – 650
-	772fr	-		
-	-	752m		
673fr	673fr	-		

Legenda: mf: muito forte; f: forte; m:médio; fr: fraco; sh: ombro (*shoulder*)

APÊNDICE B - Representação dos grupos funcionais e faixas de absorção por FTIR para os lenhos carbonizados artificialmente por termogravimetria para as três espécies estudadas

500°C <i>Araucaria columnaris</i>	700°C <i>Araucaria columnaris</i>	CVM Belvedere	CVM Faxinal	Grupo Vibracional	Faixa de absorção (cm ⁻¹)
-	-	-	1892w		
-	-	-	1873w		
-	1871w	-	-		
-	1846w	-	1846w		
-	-	-	1830w		
-	-	-	1811sh		
-	-	-	1796w		
-	1775w	-	1775w		
-	1751w	-	1751sh		
-	1738m	-	1738w	νC=O	1850-1610
-	-	-	1719w		
1701s	1701s	1701vs	1701m		
1688sh	1688sh	1688sh	-		
-	-	-	1686w		
-	-	-	1674sh		
-	-	-	1666sh		
-	1672sh	-	-		
-	-	1653sh	1655sh		
-	1651sh	-	1651m		
-	-	-	1638sh		
-	-	1599vs	-		
-	-	-	1595m		
1591sh	-	-	-		
1580vs	-	-	1580w		
-	1576s	-	-	νC=C νC=N νN=O	1650-1500
1562sh	-	-	1562m		
-	1560s	-	-		
1545sh	1545sh	-	1545m		
-	1524sh	-	1524m		
1512sh	1512w	1512sh	-		
-	-	-	1510w		

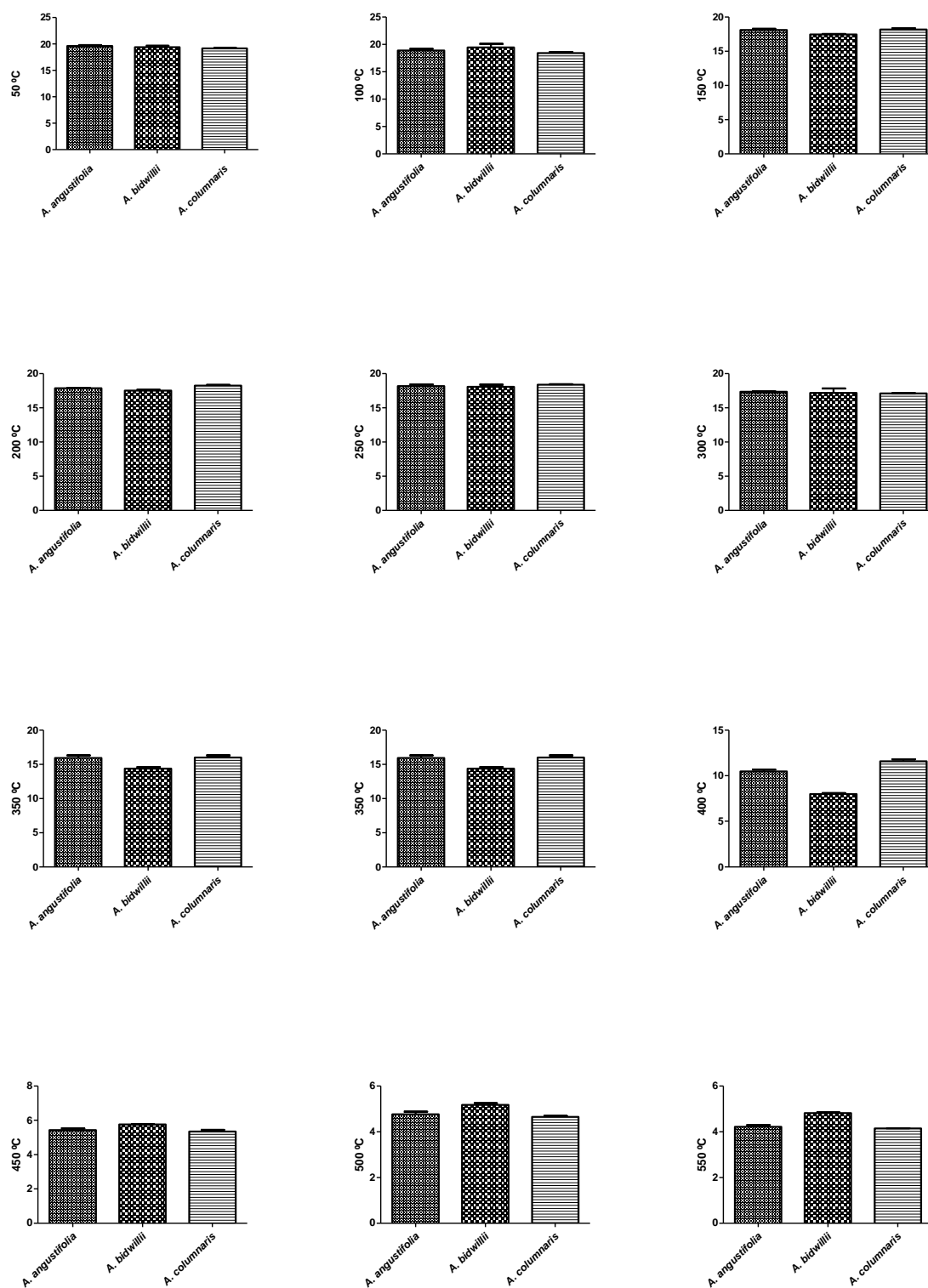
Continua...

(Continuação)

500°C <i>Araucaria columnaris</i>	700°C <i>Araucaria columnaris</i>	CVM Belvedere	CVM Faxinal	Grupo Vibracional	Faixa de absorção (cm ⁻¹)
-	-	1497sh	-		
-	1493sh	1493w	1493w		
-	-	-	1477w		
1474w	1474sh	-	-		
-	1462w	-	-		
1458w	-	-	-		
-	-	-	1456w	δCH ₂	1480-1440
-	1437w	-	1437w	δCH ₃	1450-1375
-	-	1425m	-		
	1422w	-	1422w		
1420m	-	-	-		
-	-	1410sh			
-	-	-	1400w		
-	-	1375w	1375w		
1360m	-	-	-		
-	1354m	-	-		
-	-	-	1341w		
-	-	1231vs	-		
1221m	-	-	-		
-	-	-	1167m		
-	1215m	-	-	νS=O	1350 – 1310
-	-	-	1096vs	νC=O	
1092sh	-	-	-		
-	-	1036sh	-		
890w	-	890w	-		
-	878w	-	878w		
822w	822w	822w	-		
-	-	-	800m		
-	-	-	775sh	γCH	900-650
-	-	760m	-		
754w	754w	-	-		
-	-	-	698w		
675w	675w	675w	-		

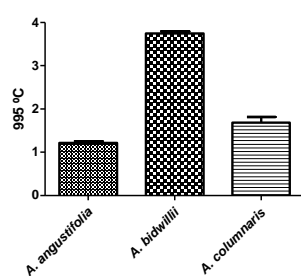
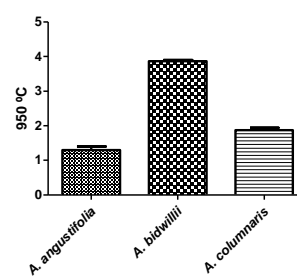
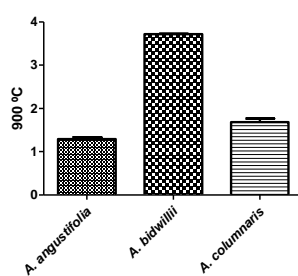
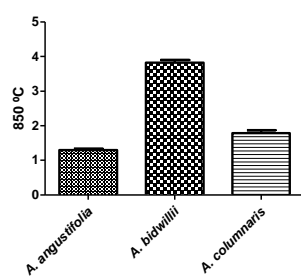
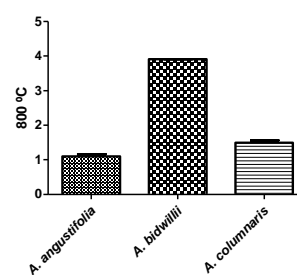
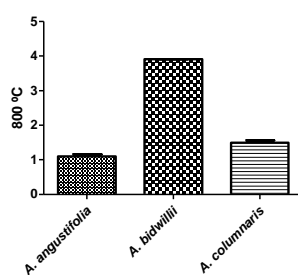
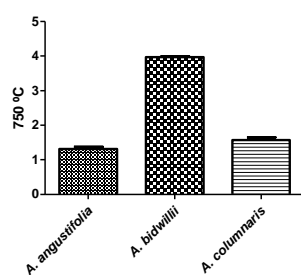
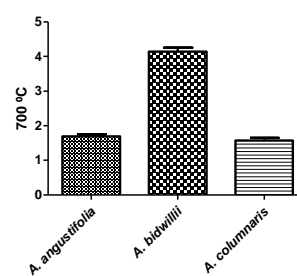
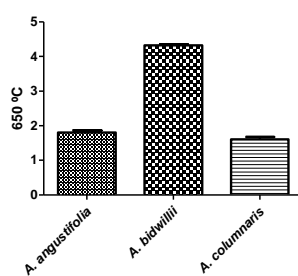
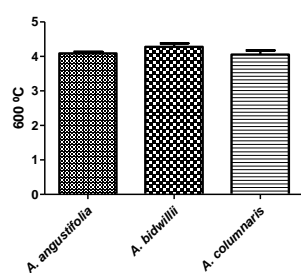
Legenda: mf: muito forte; f: forte; m:médio; fr: fraco; sh: ombro (*shoulder*)

ANEXO A - Análise comparativa entre as três espécies para cada faixa de temperatura que apresentaram diferenças significativas ao nível de significância de 5% para o teste de *Tukey*



Continua...

(Continuação)





UNIVATES

R. Avelino Tallini, 171 | Bairro Universitário | Lajeado | RS | Brasil
CEP 95900.000 | Cx. Postal 155 | Fone: (51) 3714.7000
www.univates.br | 0800 7 07 08 09